

**BEITRÄGE ZUR REAKTIVITÄT
VON AMINO(IMINO)BORANEN:
REAKTIONEN MIT VERBINDUNGEN
DER V. HAUPTGRUPPE**

Andreas Brandl

Disbui. München

1987



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zur Reaktivität von
Amino(imino)boranen:
Reaktionen mit Verbindungen der
V. Hauptgruppe

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Andreas Brandl
aus München

Mai 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 24.08.1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1984 bis April 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. H. Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine großzügige Unterstützung.

Ein Dankeschön
meinen Eltern

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- den Arbeitskreismitgliedern - besonders den Herren Dr. P. Kölle und Dr. W. Rattay - für anregende und hilfreiche Diskussionen
- Herrn C. Leyh für die Anfertigung der Zeichnungen
- Herrn Prof. Dr. H. Nöth und Herrn Dr. W. Rattay für die Anfertigung der Roentgenstrukturanalysen
- allen Kolleginnen und Kollegen, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme von NMR-Spektren opferten
- Frä. U. Burkert und den Herren W. Kreuzholz und H. Ederle für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika
- den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen für die zuverlässige Durchführung der Analysen und Messungen
- den Herren H. Lenke und R. Klinger für die Erledigung aller glastechnischen Arbeiten

Inhaltsverzeichnis:

Einleitung und Aufgabenstellung	1
Beschreibung der Ergebnisse	
1 Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit acyclischen Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen	3
1.1 Einleitung	3
1.2 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit acyclischen Phosphor(III)-verbindungen	4
1.2.1 Umsetzung mit Phosphortrihalogeniden	4
1.2.2 Umsetzung mit Alkyldichlor- und Dialkylchlorphosphanen	7
1.2.3 Umsetzung mit Trimethoxy- und Tris(dimethylamino)phosphan	8
1.2.4 Umsetzung mit Dimethoxychlorphosphan	9
1.2.5 Umsetzung mit Amino(dichlor)phosphanen	10
1.2.6 Spektroskopische Charakterisierung	11
1.3 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit acyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen	15
1.3.1 Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 und REX_2 zu Insertionsverbindungen	15
1.3.2 Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 zu Lewis-Säure-Base-Addukten	20
1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der erhaltenen Insertionsverbindungen	22



1.3.4	Röntgenstrukturanalyse von (tert.-Butyl)(chlor- 2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dichlorsti- bano)amin	28
1.3.5	Röntgenstrukturanalyse von (tert.-Butyl)(chlor- 2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dichlorar- sano)amin	31
2	Umsetzung von (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6- tetramethylpiperidino)boran mit acyclischen Phos- phor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbin- dungen	32
2.1	Einleitung	32
2.2	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NArYl}$ mit acyclischen Phosphor- (III)-verbindungen	33
2.2.1	Umsetzung mit Phosphortrichlorid, -tribromid, und Methylphosphordichlorid	33
2.2.2	Umsetzung mit Trimethoxyphosphan	34
2.2.3	Umsetzung mit Dimethoxychlorphosphan	35
2.2.4	Umsetzung mit Amino(dichlor)phosphanen	35
2.2.5	Spektroskopische Charakterisierung	36
2.3	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NArYl}$ mit acyclischen Arsen- (III)- und Antimon(III)-verbindungen	40
2.3.1	Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 zu In- sertionsprodukten	40
2.3.2	Spektroskopische Charakterisierung	42
2.3.3	Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 zu Lewis-Säure-Base-Addukten	48

3	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit cyclischen Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen	49
3.1	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit cyclischen Phosphor(III)-verbindungen	49
3.1.1	Umsetzung mit 2-Methoxy- und 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholanen	49
3.1.2	Umsetzung mit 2-Halogen-1,3,2-dioxaphospholanen und 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan	56
3.1.3	Thermische Zersetzung der Verbindungen 3.6, 3.8 und 3.9	64
3.1.4	Umsetzung mit 2-Halogen-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidinen	68
3.2	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit cyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen	69
4	Umsetzung von (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit cyclischen Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen	77
4.1	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^t\text{yl}$ mit cyclischen Phosphor(III)-verbindungen	77
4.2	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^t\text{yl}$ mit cyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen	84
5	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Quecksilber(II)-halogeniden	90
6	Weitere Umsetzungen mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^t\text{yl}$	96
6.1	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Carbonsäureamiden und Anilinderivaten	96

6.1.1	Umsetzung mit N-Methyl-acetamid	96
6.1.2	Umsetzung mit Acetamid	97
6.1.3	Umsetzung mit 2-Trifluormethyl- und 3-Trifluor- methylanilin	98
6.2	Umsetzung von tmpB $\equiv$ NAr _{yl} mit Ammoniak und Bortri- fluorid	102

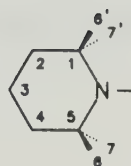
Experimenteller Teil

Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Ausgangsverbindungen	103
Versuche zu Kapitel 1	106
Versuche zu Kapitel 2	123
Versuche zu Kapitel 3	136
Versuche zu Kapitel 4	154
Versuche zu Kapitel 5	161
Versuche zu Kapitel 6	164
Zusammenfassung der Ergebnisse	169
Literatur	171
Lebenslauf	

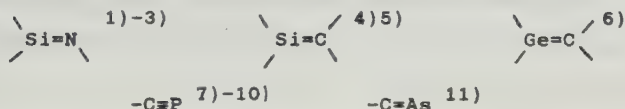
Verwendete Abkürzungen:

R, R'	: Alkyl, Aryl
X, Y	: funktionelle Reste
Me	: Methyl
Et	: Ethyl
ⁱ Pr	: iso-Propyl
ⁿ Bu	: n-Butyl
^t Bu	: tert.-Butyl
Ph	: Phenyl
tmp	: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Aryl	: 2,6-Diisopropylphenyl
ÖV	: Ölpumpenvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr)
LM	: Lösungsmittel
RT	: Raumtemperatur
h	: Stunden
min	: Minuten
s	: Singulett
d	: Dublett
t	: Triplett
m	: Multiplett
NMR	: Kernresonanzspektrum
IR	: Infrarotspektrum
MS	: Massenspektrum
m/e	: Masse/Ladung
Sdp.	: Siedepunkt
Schmp.	: Schmelzpunkt



Einleitung und Aufgabenstellung

Verbindungen mit niedrig koordinierten Hauptgruppenelementen lassen sich durch elektronische, vor allem aber durch sterische Abschirmung kinetisch stabilisieren. Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten (z.B. tert.-Butyl, Mesityl oder 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl) wurden unter anderem folgende Mehrfachbindungssysteme zugänglich, die der "Doppelbindungsregel" widersprechen:



In der Borchemie gelang sowohl die Darstellung von Iminoboranen mit BN-Dreifachbindung als auch die Darstellung von Methylenboranen mit einer Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung¹²⁾⁻¹⁴⁾.

Das erste monomere Iminoboran $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ (R = Pentafluorphenyl, R' = tert.-Butyl) erhielten Paetzold und Mitarbeiter 1979 durch thermische Me_3SiCl -Abspaltung aus dem entsprechenden Chlor(trimethylsilylamino)boran¹⁴⁾. Durch HCl-Eliminierung aus Bis(amino)halogenboranen gelang S. Weber und H. Nöth die Darstellung von Amino(imino)boranen $\text{R}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NR}'$ ¹⁵⁾. Seither ist eine ganze Reihe von Vertretern dieser Substanzklasse relativ leicht zugänglich geworden¹⁶⁾⁻²⁴⁾.

Das Reaktionsverhalten der zu den Acetylenen bzw. Inaminen isosteren Imino- bzw. Amino(imino)borane wird derzeit systematisch untersucht. Zu Beginn und während dieser Arbeit lagen z.B. Ergeb-

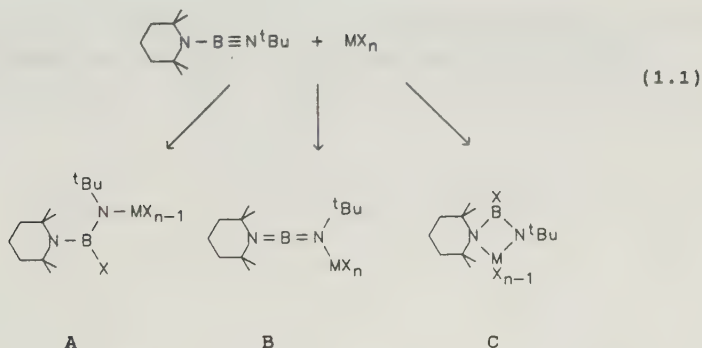
nisse über Insertionsreaktionen von aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen²⁴⁾⁻²⁶⁾, Borverbindungen¹⁹⁾²¹⁾²⁷⁾⁻²⁹⁾, Silylverbindungen³⁰⁾, Metallcarbonylen und Metallcarbenkomplexen³¹⁾⁻³³⁾, Halogenen³⁴⁾ sowie über Cycloadditionen³⁵⁾⁻³⁹⁾ vor.

Die vorliegende Arbeit sollte die Systematik auf Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons (Kapitel 1 -4) ausweiten, um den Einfluß von Lewis-Acidität und Bindungsstärke auf das Reaktionsverhalten aufzudecken. Bei Einsatz gemischt substituierter Derivate EX_2Y war zu erwarten, daß man Informationen über die relative Wanderungsgeschwindigkeit sowie kinetischer und thermodynamischer Kontrolle erhalten würde. Stellvertretend für die Amino(imino)borane wurden (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran¹⁵⁾ und (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran⁴⁰⁾ eingesetzt. In Kapitel 5 werden die Umsetzungen auf Quecksilber(II)-halogenide ausgedehnt und Kapitel 6 behandelt abschließende Reaktionen von protonenaktiven Verbindungen mit Amino(imino)boranen, Untersuchungen, die zum Abrunden von Ergebnissen, die in Voruntersuchungen⁴¹⁾ erhalten wurden, dienten.

1 Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit acyclischen Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

1.1 Einleitung

N-funktionalisierte Bis(amino)halogenborane sind in der Literatur nur wenig beschrieben, lediglich N-Silyl-Derivate sind in größerer Anzahl bekannt⁴²⁾. Hinzu kommt eine Reihe von N-Stannyl(amino)boranen⁴³⁾⁴⁴⁾. Sie sind aber, wie systematische Untersuchungen in jüngster Zeit zeigen, über Insertionsreaktionen von Elementhalogeniden in die Bor-Stickstoff-Dreifachbindung von Amino(imino)boranen zugänglich¹⁵⁾⁴⁵⁾⁻⁴⁷⁾. Für die entstehenden Reaktionsprodukte kommen dabei die folgenden drei Strukturen A - C in Betracht.



Mit Elementhalogeniden der III. Hauptgruppe erhält man entweder Lewis-Säure-Base-Addukte vom Typ B oder intramolekular cyclisierte Diborylamine vom Typ C¹⁵⁾⁴⁵⁾. Bei der Reaktion von $\text{tmpB} \equiv \text{N}^t\text{Bu}$ mit Verbindungen des Typs $\text{MR}_n\text{X}_{4-n}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn; X} = \text{Hal; R} =$

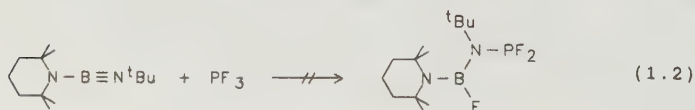
Me) entstehen zusätzlich, abhängig vom Element M und den Substituenten X, die acyclischen N-metallierten Bis(amino)borane vom Typ A⁴⁶⁾⁴⁷⁾.

In den folgenden Abschnitten wird über das Verhalten von acyclischen Phosphor(III)-verbindungen gegenüber dem Amino(imino)boran $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 1.1 berichtet.

1.2 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit acyclischen Phosphor(III)-verbindungen

1.2.1 Umsetzung mit Phosphortrihalogeniden

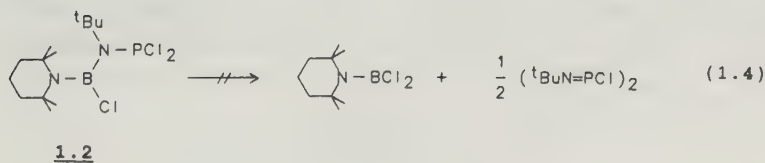
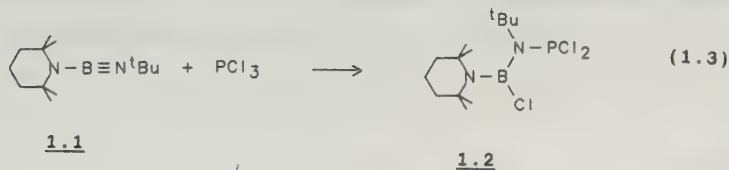
Kondensiert man gasförmiges PF_3 zu einer Lösung von 1.1 in Hexan bei -196°C und taut bis -78°C auf, dann erfolgt keine Reaktion nach Gl. (1.2).



1.1

Wird hingegen zu einer Lösung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ eine äquimolare Menge von PCl_3 bei 0°C getropft, so entsteht das Monoinsertionsprodukt 1.2 nach Gl. (1.3), welches nach dem Entfernen des Lösungsmittels als farbloses Öl erhalten wird. Die Lage der ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 34.9$ bzw. $\delta^{31}\text{P} = 171$ entspricht einem Bis(amino)chlorboran bzw. einem Dichlor(amino)phosphan⁴⁸⁾⁴⁹⁾. Bei Tempe-

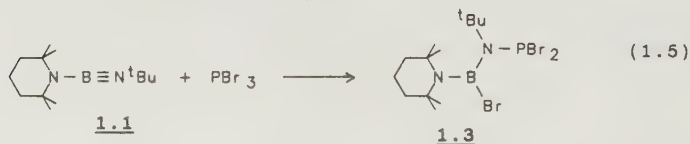
raturen von -10°C bis 0°C ist 1.2 über mehrere Wochen beständig. Es geht aber bei RT bereits nach 1 h in einen farblosen Feststoff über. Die Struktur dieses Produkts konnte bisher nicht eindeutig ermittelt werden. Die naheliegende Vermutung, es bilde sich Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran und tert.-Butylimino(chlor)phosphan unter Spaltung der Bor-Stickstoff-Bindung und Cl-Wanderung vom Phosphor zum Bor nach Gl. (1.4) kann nach den vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten mit Sicherheit ausgeschlossen werden.



Das ^{11}B -NMR-Spektrum, in Hexan nach 2 h bei RT aufgenommen, weist nämlich neben einem Signal für dreifachkoordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 24.9$ ($h\ 1/2 = 90\text{ Hz}$) ein weiteres Signal für vierfachkoordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 6.4$ ($h\ 1/2 = 15\text{ Hz}$) auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt ca. 2:1. Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran¹⁵⁾ zeigt dagegen eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta^{11}\text{B} = 33.1$. Der $\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Wert verändert sich nur geringfügig von

$\delta^{31}\text{P} = 171$ nach $\delta^{31}\text{P} = 165$. Weitere Informationen liefern die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Das ^1H -NMR-Spektrum weist neben einem nicht näher interpretierbaren Multiplett im Bereich aliphatischer Protonen bei $\delta^1\text{H} = 1.24 - 1.90$ Signale für olefinische Protonen bei $\delta^1\text{H} = 4.7$ und 5.1 auf. Diese Beobachtung wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Im Bereich für aliphatische C-Atome von $\delta^{13}\text{C} = 15 - 70$ treten ca. 20 Signale auf, im Bereich für olefinische C-Atome vier Signale bei $\delta^{13}\text{C} = 145.1 \quad 131.1 \quad 124.6$ und 110.7 . Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß der tmp-Ring zu mindestens zwei verschiedenen acyclischen Alkyliminen gespalten worden ist, d.h. das ursprüngliche Grundgerüst ist nicht mehr intakt.

PBr_3 reagiert etwas rascher als PCl_3 mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$. Die Bildung der Monoinsetionsverbindung 1.3 läßt sich in verdünnter Hexanlösung bei -40°C ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen ($\delta^{11}\text{B} = 34.0$, $\delta^{31}\text{P} = 186$).



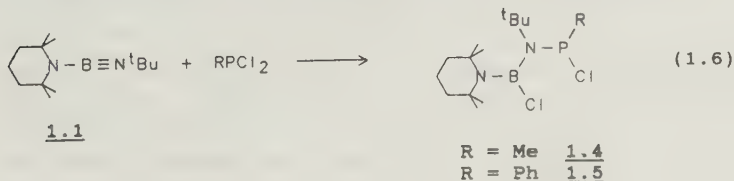
Bei Temperaturen über -30°C oder beim Versuch, das Lösungsmittel abzukondensieren, lagert sich die zunächst erhaltene Verbindung in ähnlicher Weise wie im Falle der Addition von PCl_3 an $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ um. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist dann ebenfalls ein dreifach-koordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 21.9$ ($h \ 1/2 = 110 \text{ Hz}$) und ein vierfach-koordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = -4.0$ ($h \ 1/2 = 30 \text{ Hz}$) mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 2:1 auf. In den ^1H - und ^{13}C -

NMR-Spektren treten die gleichen Signale für olefinische Protonen wie bei der Zersetzung von 1.2 bei $\delta^1\text{H} = 5.1$ und 4.7 , bzw. für olefinische C-Atome bei $\delta^{13}\text{C} = 145.0, 131.3, 124.5$ und 110.8 auf. Der aliphatische Bereich zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum ca. 30 Signale im Bereich von $\delta^{13}\text{C} = 15 - 70$.

PI_3 reagiert zwar mit 1.1, jedoch kann kein analysenreines Produkt isoliert werden. Der erhaltene dunkelbraune Feststoff ist in Hexan, Benzol und CH_2Cl_2 unlöslich, so daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden können. Im 70eV-Massenspektrum kann nur PI_3 nachgewiesen werden.

1.2.2 Umsetzung mit Alkyldichlor- und Dialkylchlorphosphanen

Verringert man durch eine Alkyl- oder Arylgruppe die Funktionalität des Phosphortrichlorids, d.h. verwendet man Methyl- bzw. Phenyldichlorphosphan, so führt dies zu einer deutlichen Reaktivitätsabnahme gegenüber $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$. Die nach Gl. (1.6) erhaltenen Insertionsverbindungen 1.4 und 1.5, die nach dem Entfernen der Lösungsmittel i.Vak. und Umkristallisieren als farbloses Öl, bzw. farbloser Feststoff isoliert werden, sind bei RT stabil.



Isopropyldichlorphosphan insertiert, ebenso wie MePCl_2 und PhPCl_2 , in die (BN)-Dreifachbindung von 1.1 unter Bildung des entsprechenden N-phosphorylierten Bis(amino)chlorborans⁵⁰⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei im Vergleich zu den weniger sperrigen Methyl- und Phenylderivaten deutlich herabgesetzt. Dagegen erfolgt mit tert.-Butyldichlorphosphan, offensichtlich aus sterischen Gründen, bei Raumtemperatur keine Reaktion⁵⁰⁾.

Chlordiphenylphosphan reagiert bei RT nicht mehr mit 1.1. Der Grund hierfür ist in der geringeren Lewis-Acidität des Phosphors im Ph_2PCl zu suchen.

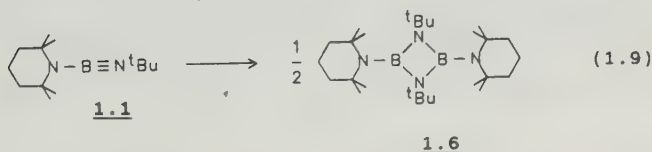
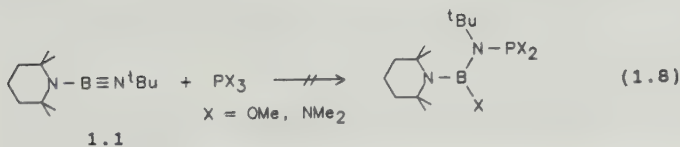


1.1

1.2.3 Umsetzung mit Trimethoxy- und Tris(dimethylamino)phosphan

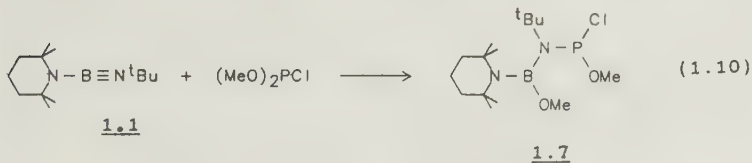
Rührt man äquimolare Mengen von $\text{tmpB} \equiv \text{N}^t\text{Bu}$ mit P(OMe)_3 oder $\text{P(NMe}_2)_3$ bei RT in Hexan, so findet keine Reaktion statt. Nach mehrstündigem Erwärmen unter Rückfluß zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum mit $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ dann hauptsächlich die Dimerisierung des Amino(imino)borans nach Gl. (1.9) zum entsprechenden Diazadiboretidin⁵¹⁾ an. Setzt man P(OMe)_3 im Überschuß zu, dann erhält man ein Substanzgemisch. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist dann drei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 35.0$, 27.8 und 25.8 (ca. 1:3:3) und das ^{31}P -NMR-

Spektrum zwei Signale bei $\delta^{31}\text{P} = 171$ und 132 (ca. 2:1) auf, wobei das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ eine ca. 15 proz. Dimerisierung von 1.1 zum entsprechenden Diazadiboretidin 1.6 belegt. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch reine Insertionsverbindungen konnten auch bei Einsatz eines 10-fachen Überschusses von $\text{P}(\text{OMe})_3$ bzw. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ nicht erhalten werden.



1.2.4 Umsetzung mit Dimethoxychlorphosphan

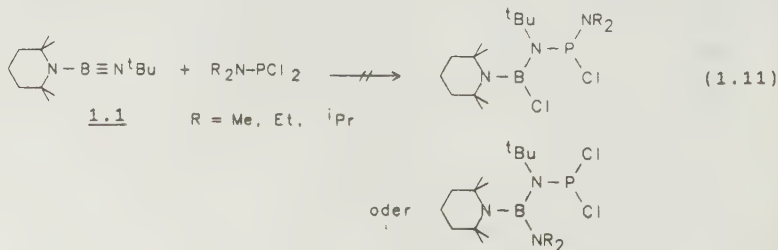
Bei der Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit $(\text{MeO})_2\text{PCl}$ entsteht nach den ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta^{11}\text{B} = 28.0$ bzw. $\delta^{31}\text{P} = 157$) das Bis(amino)alkoxyboran 1.7, d.h. die Methoxy- und nicht die Chlorgruppe wandert vom Phosphor zum Bor, entsprechend der größeren Affinität des Bors zum Sauerstoff im Vergleich zum Chlor.



1.7 konnte jedoch, vermutlich wegen einer Verunreinigung der Ausgangsverbindung mit ca. 5 % Dichlormethoxyphosphan, nicht ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch rein erhalten werden, eine genaue Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

1.2.5 Umsetzung mit Amino(dichlor)phosphanen

Im Gegensatz zu den Alkyl(dichlor)phosphanen führt die Reaktion von Amino(dichlor)phosphanen mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ zu Substanzgemischen. Rührt man äquimolare Mengen von Dimethylamino(dichlor)phosphan mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ bei RT in Hexan, so weist das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung jeweils ein Signal für dreifachkoordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 29.0$ ($h\ 1/2 = 65$ Hz) und vierfachkoordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 7.3$ ($h\ 1/2 = 18$ Hz) mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 3:1 auf. Bei der Reaktion von Diethylamino(dichlor)phosphan treten im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für dreifachkoordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 30.4$ und 23.4 und vierfachkoordiniertes Bor bei $\delta^{11}\text{B} = 7.3$ und 3.4 mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 4:4:1:1 auf. Das erwartete N-funktionelle Bis(amino)chlor- oder Tris(amino)boran nach Gl. (1.11) kann nicht isoliert werden.



Bei der Umsetzung von Diisopropylamino(dichlor)phosphan erfolgt, genauso wie mit Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphan⁵⁰⁾, anscheinend aus sterischen Gründen, keine Reaktion.

1.2.6 Spektroskopische Charakterisierung

In den Tabellen 1 - 3 sind die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1.2 - 1.5 sowie von 1.7 zusammengestellt.

Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten zeigen im Vergleich zu anderen Bis(amino)halogenboranen⁴⁸⁾ keine auffälligen Abweichungen.

Die $\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Insertionsverbindungen 1.2 - 1.5 liegen, durch die Substitution des Halogens gegen eine Amino-Gruppe, im Vergleich zu ihren Ausgangsverbindungen um 35 - 53 ppm bei höherem Feld. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den $\delta^{31}\text{P}$ -Werten der Amino(chlor)phosphane $\text{PCl}_x(\text{NR}_2)_{3-x}$ (R = Me, Et). Mit zunehmender Aminosubstitution werden die ³¹P-NMR-Signale zu höherem Feld verschoben⁵²⁾.

Tabelle 1:

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.2 - 1.5 und 1.7 (in ppm; Halbhöhenbreiten und Werte der Kopplungskonstanten in Hz; LM: 1 = C_6D_6 , 3 = Hexan)

						Ausgangsverb. 49)53)	
Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	LM	$\delta^{31}\text{P}$	LM	$\delta^{31}\text{P}$
PCl_3	<u>1.2</u>	34.9	110	3	171	1	220
PBr_3	<u>1.3</u>	34.0	125	3	186	3	228
MePCl_2	<u>1.4</u>	31.1	215	1	139 ^{a)}	1	192
PhPCl_2	<u>1.5</u>	34.1	350	1	125	1	160
$(\text{MeO})_2\text{PCl}$	<u>1.7</u>	28.0	140	1	157	1	169

a) $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 17 \text{ Hz}$

Die Signale der direkt an den Phosphor gebundenen Methylgruppe sind im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum durch die $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ - bzw. $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung jeweils in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen dabei 17 Hz bzw. 35.5 Hz und unterscheiden sich damit nur relativ wenig von denen der Ausgangsverbindung (17.6 Hz⁵⁴) bzw. 45.0 Hz⁵⁵). Die Phosphorylierung am Iminostickstoff von 1.1 macht sich auch in den ^{13}C -NMR-Spektren bemerkbar. Die Signale der tert.-Butyl-Kohlenstoffatome C8 und C9 treten durch ($^{31}\text{P}^{13}\text{C}$)-Kopplungen ebenfalls als Dubletts auf. Die Werte der Kopplungskonstanten liegen dabei zwischen 1.5 und 17 Hz. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 1.2, 1.4 und 1.5 sind die tmp-Methylgruppen nicht mehr magnetisch äquivalent; ihnen lassen sich vier verschiedene Signale zuordnen. Dies ent-

spricht einer gehinderten Rotation der tmp-Gruppe um die entsprechende BN-Bindung. In 1.2 weist das ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen H6/H7 am tmp-Ring nur ein breites Signal bei $\delta^1\text{H} = 1.29$ auf, was auf die höhere Viskosität des Lösungsmittels bei der Tieftemperaturmessung zurückzuführen ist.

Tabelle 2:

^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.2, 1.4 und 1.5 (in ppm;

LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	H2,3,4	H 6,7 H 6',7'	CMe_3	Sonst.	LM
PCl_3	<u>1.2</u>	1.40	1.29 ^{a)}	1.72	----	1
MePCl_2	<u>1.4</u>	1.40	1.60 1.55 1.42 1.39	1.52	1.85 ^{b)}	1
PhPCl_2	<u>1.5</u>	1.40	1.61 1.58 1.54 1.45	1.41	7.85(2H) 7.05(3H)	1

a) breit; geringe Auflösung, da Tieftemperaturmessung

b) PMe, Dublett, $^2\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 17 \text{ Hz}$

Tabelle 3:

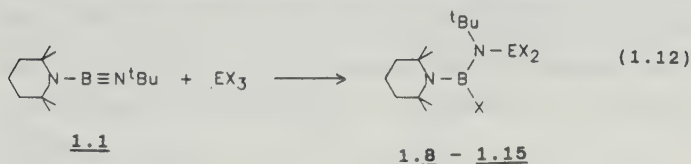
¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.2, 1.4 und 1.5 (in ppm; in Klammern Werte der Kopplungskonstanten ⁿJ(³¹P¹³C) in Hz; LM: 1 = C₆D₆)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7, C6',7'	C3	<u>CMe₃</u>	<u>CMe₃</u>	Sonst.	LM
PCl ₃	<u>1.2</u>	54.3	38.1	32.9	17.4	64.8	31.5	-----	1
		54.1	38.0	32.7		(6.6)	(1.5)		
				29.5					
				29.1					
MePCl ₂	<u>1.4</u>	57.2	39.6	33.8	15.8	59.6	31.7	24.2	1
		56.8	38.4	33.2		(17)	(9.6)	(PMe)	
				32.0				(35.3)	
				31.4					
PhPCl ₂	<u>1.5</u>	55.8	38.3	33.1	16.6	63.6	32.6	140.9(1-C/50)	1
		55.2	38.0	32.9		(5)	(2.5)	131.3(o-C/26)	
				31.8				129.6(p-C)	
				30.2				128.5(m-C)	

1.3 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit acyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

1.3.1 Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 und REX_2 zu Insertionsverbindungen

Folgende Verbindungen liefern nach Gl. (1.12) bei der Reaktion mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ Insertionsprodukte vom Typ A:



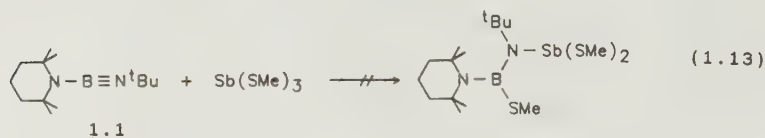
E	As	As	As	As	Sb	Sb	Sb	Sb
X	F	Cl	Br	OMe	F	Cl	OMe	NMe ₂
Nr.	<u>1.8</u>	<u>1.9</u>	<u>1.10</u>	<u>1.11</u>	<u>1.12</u>	<u>1.13</u>	<u>1.14</u>	<u>1.15</u>

Die Reaktivität von Arsentrichlorid bzw. -tribromid sowie von Antimontrichlorid ist gegenüber $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ im Vergleich zu den entsprechenden Phosphorhalogeniden deutlich geringer, ihre Insertionsprodukte 1.9, 1.10 und 1.13 sind jedoch im Vergleich zu den entsprechenden N-phosphorylierten Bis(amino)boranen 1.2 und 1.3 wesentlich stabiler. Sie lassen sich aus Hexan als farblose, bzw. gelbe Feststoffe isolieren. Bei der Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit SbCl_3 ist die verminderte Reaktivität auch auf die heterogenen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. SbCl_3 selbst ist, im Gegensatz zum Insertionsprodukt 1.13, in Hexan unlöslich. Eine Weiterreaktion wie bei der Umsetzung von PCl_3 oder PBr_3 mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$,

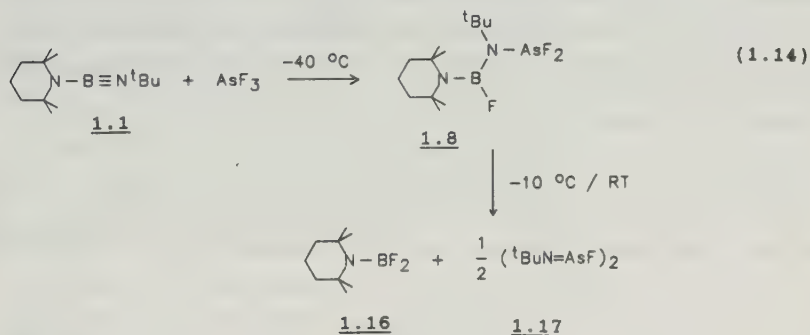
wird nicht beobachtet, jedoch ist das Insertionsprodukt von AsBr_3 temperaturempfindlicher als das von AsCl_3 . In dieser Hinsicht besteht Analogie zum Insertionsprodukt von PBr_3 im Vergleich mit PCl_3 . 1.10 muß daher im Kühlschrank aufbewahrt werden, da es bei RT innerhalb einer Woche zu einem gelben Öl zerläuft.

Trimethoxyarsan und Trimethoxystiban reagieren mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$, im Gegensatz zum Trimethoxyphosphan, bereits bei RT zu den entsprechenden Insertionsverbindungen 1.11 und 1.14, die beide als farblose Öle anfallen. Die Umsetzung mit Sb(OMe)_3 verläuft dabei, ähnlich wie auch mit SbCl_3 , unter heterogenen Reaktionsbedingungen. Die erhöhte Reaktivität von As(OMe)_3 und Sb(OMe)_3 im Vergleich zum P(OMe)_3 ist überraschend, denn im festen Sb(OMe)_3 liegt nach Röntgenstrukturanalyse⁵⁶⁾ ein Schichtengitter vor, bei dem die Sb-Atome durch die O-Atome 6-fach koordiniert sind. Zur Bildung der Insertionsverbindung 1.14 müssen jedoch zunächst aus dem Schichtengitter monomere Sb(OMe)_3 -Einheiten abgelöst werden.

Dagegen setzt sich das weniger polare Tri(methylthio)stiban mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ nicht nach Gl. (1.13) um.



Die Reaktivität der Elementfluoride EF_3 ($E = P, As, Sb$) gegenüber $t\text{mpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ weist erhebliche Unterschiede auf. Während mit PF_3 keine Reaktion erfolgt, läßt sich das Monoinsetionsprodukt von $t\text{mpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in AsF_3 nur in verdünnter Hexanlösung bei -40°C ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisen. Die Struktur von 1.8 als Bis(ami-no)fluorboran wird durch das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung belegt: es weist bei $\delta^{11}\text{B} = 27.0$ ein Signal auf, das durch eine ($^{11}\text{B}^{19}\text{F}$)-Kopplung zu einem Dublett aufgespalten ist. Der Wert der Kopplungskonstanten $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$ beträgt dabei 78 Hz.



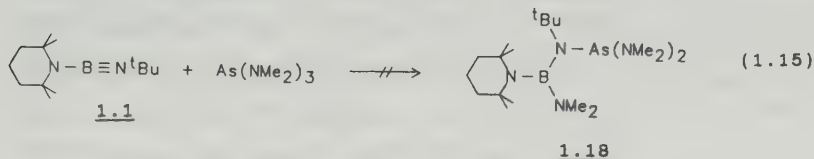
Beim Versuch, das Lösungsmittel zu entfernen, zersetzt sich 1.8. Als ein Zersetzungprodukt läßt sich Difluor(tetramethylpiperidino)boran⁵⁷⁾ 1.16 zusammen mit Hexan bei 10^{-2} Torr verflüchtigen und in einer Kühlfalle bei -196°C auffangen. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 18.4$ (Triplett durch $^{11}\text{B}^{19}\text{F}$ -Kopplung) belegt das Vorliegen von 1.16. Ferner fällt ein nichtflüchtiger gelber Feststoff vom Schmp. $77-80^\circ\text{C}$ an, bei dem es sich nach der massenspektroskopischen Untersuchung hauptsächlich um dimeres tert.-

Butylimino(fluor)arsan 1.17 handelt. Im 70eV-Massenspektrum tritt zwar der Molekülpeak bei $m/e = 330$ nicht auf, jedoch findet man eine ganze Reihe davon abgeleiteter Fragmente. Basispeak ist das Kation (M - Fluor) bei $m/e = 311$. Ebenfalls mit hoher Intensität (75 %) läßt sich das Kation $(As \equiv N^tBu)^+$ ($m/e = 146$) nachweisen. Ein analysenreines 1.17 konnte jedoch, trotz mehrfacher Umkristallisierung nicht erhalten werden. G.A. Olah und A.A. Oswald⁵⁸⁾ erhielten $(^tBuN=AsF)_2$ durch die Reaktion von tert.-Butylamin mit Arsenotrifluorid als farblose Festsubstanz vom Schmp. 90-91°C. Es wurde jedoch nur elementaranalytisch und nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert. Nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung liegt es als Dimeres vor.

Die Reaktivität von Antimontrifluorid gegenüber $tmpB \equiv N^tBu$ ist im Vergleich zum Arsenotrifluorid deutlich vermindert. Die Umsetzung von SbF_3 mit $tmpB \equiv N^tBu$ liefert, genauso wie mit $SbCl_3$ und $Sb(OMe)_3$, in einer heterogenen Reaktion, das Insertionsprodukt 1.12, das als farbloser, bei RT stabiler Feststoff isoliert wird. Eine Spaltung der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung unter Fluorierung zu Difluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran wird nicht beobachtet.

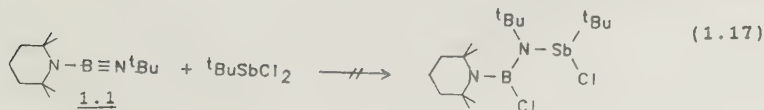
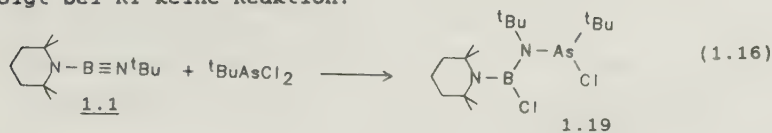
Bei stöchiometrischer Umsetzung von Tris(dimethylamino)arsan mit $tmpB \equiv N^tBu$ liegt nach 12 h Rühren bei RT gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum zu etwa 75 % nur die unumgesetzte Ausgangsverbindung vor. Erst durch Zugabe von mindestens drei Äquivalenten Arsenamid läßt sich eine vollständige Addition erreichen, jedoch weist das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dann zwei Signale bei $\delta^{11}B = 29.7$

und 27.3 (ca. 4:1) auf. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß es sich bei dem erhaltenen farblosen Öl nicht ausschließlich um das erwartete Insertionsprodukt 1.18 handelt. Ein ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch reines 1.18 konnte nicht dargestellt werden.



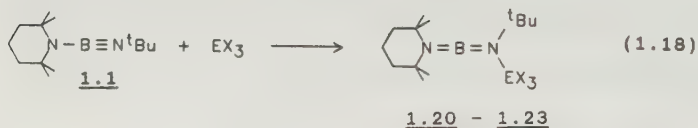
Die Reaktivität von $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ liegt damit zwischen der von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, welches bei RT nicht mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ reagiert und der von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$, das sich bei RT in 1 h vollständig mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ zu 1.15 umsetzt. Diese Reaktivitätszunahme korreliert mit der abnehmenden Bindungsstärke der Element-Stickstoffbindung vom Phosphor zum Antimon⁵⁹⁾.

Bei der Reaktion von tert.-Butylarsendichlorid und tert.-Butylantimondichlorid wird der sterische Einfluß auf die Insertion deutlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit von $^t\text{BuAsCl}_2$ mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ ist im Vergleich zu AsCl_3 erheblich herabgesetzt, mit $^t\text{BuSbCl}_2$ erfolgt bei RT keine Reaktion.



1.3.2 Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 ($E = As, Sb, Bi$) zu Lewis-Säure-Base-Addukten

Rührt man eine Suspension von jeweils äquimolaren Mengen $tmpB \equiv N^tBu$ und AsI_3 , SbI_3 und $BiCl_3$ in Et_2O /Hexan, so lassen sich die 1:1-Addukte als dunkelrotes, dunkelgelbes bzw. farbloses Pulver isolieren. 1.21 fällt beim Zutropfen einer äquimolaren Menge von $SbBr_3$ in Et_2O gelöst, zu einer Lösung von $tmpB \equiv N^tBu$ in Hexan als farbloser Feststoff aus. Die Lewis-Säure EX_3 addiert sich an den Iminostickstoff und führt so nach Gl. (1.18) zu den Lewis-Säure-Base-Addukten 1.20 - 1.23.



E	As	Sb	Sb	Bi
X	I	Br	I	Cl
Nr.	<u>1.20</u>	<u>1.21</u>	<u>1.22</u>	<u>1.23</u>

Die erhaltenen Addukte sind in Kohlenwasserstoffen unlöslich und in polareren Lösungsmitteln (Et_2O , $CDCl_3$) nur sehr mäßig löslich, so daß von 1.20, 1.22 und 1.23 keine 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

Die Struktur der Verbindungen 1.20 - 1.23 als Lewis-Säure-Base-Addukte ergibt sich aus IR-spektroskopischen Daten. So treten z.B. jeweils zwei Banden (^{11}B - und ^{10}B -Isotop) für die antisymmetrische BN-Valenzschwingung der Heteroalleneinheit >N=B=N< im Bereich $1780 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ auf. In den ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die Addukte die für ein zweifachkoordiniertes Bor typische Verbreiterung der Halbhöhenbreiten. Die ^{11}B -NMR-Signale in den Verbindungen 1.20 - 1.22 zeigen eine deutlich bessere Abschirmung der Borkerne als beispielsweise in den Addukten von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Halogeniden der III. Hauptgruppe. So weisen die Addukte $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}\cdot\text{EX}_3$ ($\text{EX}_3 = \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{GaCl}_3$) ^{11}B -NMR-Verschiebungen von $\delta^{11}\text{B} = 33.2 - 33.8$ auf⁴⁵⁾. Dieser Abschirmungsgewinn dürfte auf den sterischen Anspruch der größeren Element- und Halogenatome sowie auf paramagnetische Effekte zurückzuführen sein. In den 70eV-Massenspektren der Verbindungen 1.20 - 1.23 treten die Fragmente $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und EX_3 und die davon abgeleiteten Bruchstücke ($\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}-15, 126, 109, 84, 69, 56, 43; \text{EX}_3, \text{EX}_2, \text{EX}$), nicht jedoch der Molekülpeak auf. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den Insertionsverbindungen fast immer die Molekülpeaks oder davon abgeleitete Fragmente (z.B.: $\text{M} - 15; \text{M} - \text{EX}_2$).

1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der erhaltenen Insertionsverbindungen

In den Tabellen 4 - 7 sind die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1.8 - 1.15 sowie von 1.19 und 1.21 zusammengefaßt.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen stehen mit den diskutierten Strukturen im Einklang. Die Signale der Verbindungen 1.8 - 1.15 und 1.19 liegen um 2 - 4 ppm im Vergleich zu den nicht metallierten Verbindungen $\text{tmpB(X)-NH}^t\text{Bu}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$)²⁶⁾ bei tieferem Feld. Dieser Effekt dürfte auf eine Metall-Stickstoff-Wechselwirkung zurückzuführen sein, die eine Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff zur Folge hat. Dadurch vermindert sich die $(\text{BN})-\pi$ -Rückbindung und die Borkerne werden stärker entschirmt.

In den ^1H -NMR-Spektren treten jeweils zwei Signale für die Methylprotonen $\text{H}_{6,6'},7,7'$ am Tetramethylpiperidin-Ring auf. Dies ist auf gehinderte Rotation des tmp-Rings um die zugehörige BN-Bindung zurückzuführen. Die Protonen der tert.-Butylgruppe sind durch die Metallierung des Stickstoffatoms besonders stark entschirmt. Der Abschirmungsverlust gegenüber den nicht metallierten Vergleichsverbindungen $\text{tmpB(X)-NH}^t\text{Bu}$ beträgt dabei bis zu 0.5 ppm. Den gleichen Effekt erkennt man auch in den ^{13}C -NMR-Spektren. Die Signale für die quartären C-Atome der tert.-Butylgruppe liegen zwischen 59.2 (1.11) und 64.1 (1.10) für die Arsen-substituierten Derivate und zwischen 56.0 (1.12) und 60.0 (1.13) für die jeweiligen Antimon-substituierten Verbindungen. Diese Abstufung korreliert mit der unterschiedlichen Elektronegativität des Arsens (2.20) und des Antimons (1.82)⁶⁰⁾. Die Substitution

eines Chloratoms gegen eine Alkylgruppe (${}^t\text{BuAsCl}_2/\text{AsCl}_3$) hat, im Gegensatz zu den jeweiligen Insertionsverbindungen mit Phosphoralkyldichloriden, so gut wie keinen Einfluß auf die Signallage in den NMR-Spektren. 1.9 und 1.19 weisen daher nahezu identische ${}^{11}\text{B}$ -, ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten auf.

Tabelle 4:

^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.8 - 1.11 und 1.19 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3 , 3 = Hexan)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h	1/2	LM	$\delta^1\text{H}$			Sonst.	LM
						H2,3,4	H6,7 H6',7'	CMe ₃		
AsF ₃	<u>1.8</u>	27.0 ^{a)}	180	3						
	<u>1.9</u>	33.7	160	1		1.40	1.20 1.12	1.75	----	1
AsBr ₃	<u>1.10</u>	31.2	250	1		1.50	1.30 1.22	1.85	----	1
	<u>1.11</u>	27.4	160	1		1.40	1.36 1.20	1.68	3.62 ^{b)} 3.44 ^{c)}	1
^t BuAsCl ₂	<u>1.19</u>	34.0	200	1		1.40	1.29 1.14	1.75	1.21 ^{d)}	1

a) Dublett, $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F}) = 78 \text{ Hz}$

b) As(OMe)₂

c) B(OMe)

d) AsCMe₃

Tabelle 5:

^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.12 - 1.15 sowie des Lewis-Säure-Base-Addukts 1.21 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz;

LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3 , 3 = Hexan)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h	1/2	LM	$\delta^1\text{H}$		H ₂ , 3, 4	H ₆ , 7 H ₆ ¹ , 7 ¹	CMe ₃	Sonst.	LM
SbF ₃	<u>1.12</u>	25.8 ^{a)}		190	3			1.40	1.14	1.50	----	1
		26.0		230	1				1.08			
SbCl ₃	<u>1.13</u>	33.3		210	1			1.40	1.18	1.77	----	1
									1.02			
Sb(OMe) ₃	<u>1.14</u>	27.2		240	1			1.40	1.32	1.66	3.70 ^{c)}	1
									1.20		3.44 ^{d)}	1
Sb(NMe ₂) ₃	<u>1.15</u>	29.8		230	1			1.50	1.39	1.41	2.79 ^{e)}	1
									1.28		2.55 ^{f)}	1
SbBr ₃ ^{b)}	<u>1.21</u>	28.2		300	2			1.40	1.65	1.58	----	2

a) Dublett, $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F}) = 74 \text{ Hz}$ b) Lewis-Säure-Base-Addukt

c) Sb(OMe)_2 d) B(OMe) e) $\text{Sb(NMe}_2)_2$ f) $\text{B(NMe}_2)$

Tabelle 6:

¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.9 - 1.11 und 1.19 (in ppm, LM: 1 = C₆D₆)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7, C6',7'	C3	<u>CMe₃</u>	<u>OMe₃</u>	Sonet.	LM
AsCl ₃	<u>1.9</u>	54.4	37.7	32.2 29.4	18.0	63.4	31.7	----	1
AsBr ₃	<u>1.10</u>	55.4	37.0	32.4 29.2	17.9	64.1	32.1	----	1
As(OMe) ₃	<u>1.11</u>	51.7	39.1	32.1 30.2	18.9	59.2	32.3	51.8 ^{a)} 51.6	1
^t BuAsCl ₂	<u>1.19</u>	54.4	37.7	32.2 29.4	18.0	63.3	31.7	40.2 ^{b)} 23.5 ^{c)}	1

a) As(OMe)₂ und B(OMe), Zuordnung nicht gesichert b) AsCMe₃ c) AsCMe₃

Tabelle 7:

¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 1.12 - 1.15 sowie des Lewis-Säure-Base-Addukts 1.21 (in ppm; LM: 1 = C₆D₆, 2 = CDCl₃)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CMe ₃	CMe ₃	Sonst.	LM
SbF ₃	<u>1.12</u>	54.0	38.8	32.2 28.5	17.7	56.0	32.8	----	1
SbCl ₃	<u>1.13</u>	55.0	36.9	31.5 30.1	17.7	60.0	32.4	----	1
Sb(OMe) ₃	<u>1.14</u>	52.1	39.1	32.1 31.0	18.6	57.8	32.8	52.2 ^{b)} 51.5	1
Sb(NMe ₂) ₃	<u>1.15</u>	53.9	39.9	33.0 33.0	19.2	56.4	32.8	41.5 ^{c)} 40.9	1
SbBr ₃ ^{a)}	<u>1.21</u>	57.3	38.2	31.8	16.9	61.0	33.9	----	2

a) Lewis-Säure-Base-Addukt b) B(OMe) und Sb(OMe)₂, Zuordnung nicht gesichert

c) B(NMe₂) und Sb(NMe₂)₂, Zuordnung nicht gesichert

1.3.4 Röntgenstrukturanalyse von (tert.-Butyl)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dichlorstibano)amin⁶¹⁾

Die Insertionsverbindung 1.13 kristallisiert in farblosen Nadeln im orthorhombischen System. Als Raumgruppe wurde $P 2_1 2_1 2_1$ mit $Z = 4$ bestimmt. Der praktisch planare SbN_2B -Vierring (die Summe der Innenwinkel beträgt 358°) ist trapezförmig verzerrt und weist eine längere Antimon-Stickstoffbindung mit 259.2 pm vom Antimon- zum N(1)-Stickstoffatom im tmp und eine kürzere mit 207.1 pm zum N(2)-Stickstoffatom auf. Der tmp-Ring stellt sich senkrecht zum SbN_2B -Vierring ein. Die Abbildungen 1.1 bis 1.3 zeigen verschiedene Plots.

Abb. 1.1: Stereoplot der Elementarzelle von 1.13 in Richtung der a-Achse.

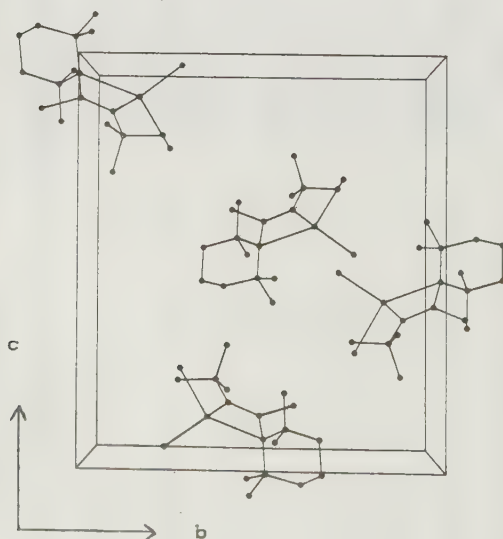


Abb. 1.2: ORTEP-Plot von 1.13

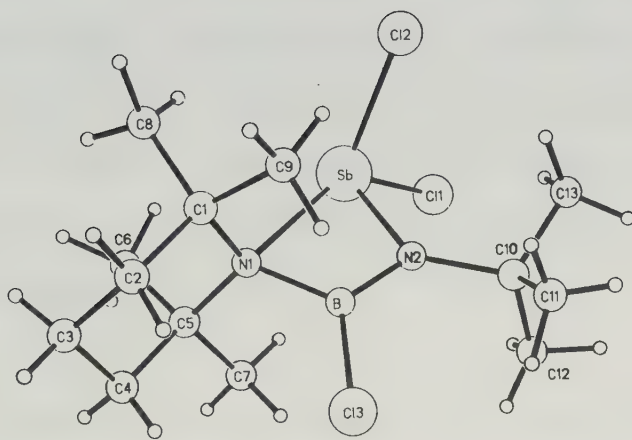


Abb. 1.3: Kalottenmodell von 1.13

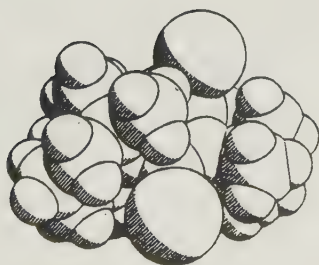


Tabelle 8:

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (in pm bzw. in Grad)

Sb-N(1)	259.2(3)	N(1)-Sb-N(2)	61.7(1)
Sb-N(2)	207.1(3)	N(1)-Sb-Cl(1)	141.9(1)
Sb-Cl(1)	243.8(2)	N(2)-Sb-Cl(1)	98.3(1)
Sb-Cl(2)	238.9(2)	N(1)-Sb-Cl(2)	113.9(1)
N(1)-B	149.0(5)	N(2)-Sb-Cl(2)	97.4(1)
B-N(2)	138.7(6)	Cl(1)-Sb-Cl(2)	100.0(1)
B-Cl(3)	179.7(5)	Sb-N(1)-C(1)	116.5(2)
N(1)-C(5)	151.7(5)	Sb-N(1)-C(5)	109.5(2)
N(1)-C(1)	152.5(5)	C(1)-N(1)-C(5)	116.9(3)
C(1)-C(2)	154.1(6)	Sb-N(1)-B	79.1(2)
C(1)-C(8)	153.9(7)	C(1)-N(1)-B	113.4(3)
C(1)-C(9)	152.8(7)	C(5)-N(1)-B	115.9(3)
C(2)-C(3)	151.7(8)	N(1)-C(1)-C(2)	110.3(3)
C(3)-C(4)	151.9(9)	N(1)-C(1)-C(8)	111.1(4)
C(4)-C(5)	154.0(6)	N(1)-C(1)-C(9)	108.9(3)
C(5)-C(6)	155.5(7)	N(1)-C(5)-C(4)	111.0(4)
C(5)-C(7)	154.1(7)	N(1)-C(5)-C(6)	111.1(3)
N(2)-C(10)	151.5(6)	N(1)-C(5)-C(7)	109.1(3)
C(10)-C(11)	151.4(8)	N(1)-B-N(2)	115.4(4)
C(10)-C(12)	150.9(7)	N(1)-B-Cl(3)	119.8(3)
C(10)-C(13)	153.6(8)	N(2)-B-Cl(3)	124.7(3)
		Sb-N(2)-B	102.7(3)
		Sb-N(2)-C(10)	129.6(3)
		B-N(2)-C(10)	127.4(4)

1.3.5 Röntgenstrukturanalyse von (tert.-Butyl)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dichlorarsano)amin⁶¹⁾

Die Insertionsverbindung 1.9 kristallisiert im monoklinen System, als Raumgruppe wurde $P 2_1/c$ mit $Z = 4$ bestimmt. Aufgrund einer Dejustierung des Diffraktometers war zwar eine Strukturlösung möglich, eine Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturparametern war wegen des vergleichsweise schlechten Datensatzes jedoch nicht sinnvoll. Im Prinzip ergibt sich eine "offenkettige" Struktur.

Tabelle 9:

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Insertionsverbindung 1.9 (in pm bzw. Grad):

As - Cl(1)	227.6(8)	As - N(1) - Cl(1)	103.9(5)
As - Cl(2)	229.6(8)	As - N(2) - Cl(2)	101.8(5)
As - N(1)	187.2(14)	As - N(1) - B	106.4(12)
N(1) - B	134.4(24)	N(1) - B - N(2)	118.8(16)
B - Cl	179.4(20)		
B - N(2)	148.9(27)		

2 Umsetzung von (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit acyclischen Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

2.1 Einleitung

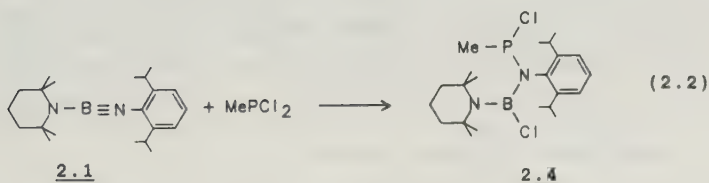
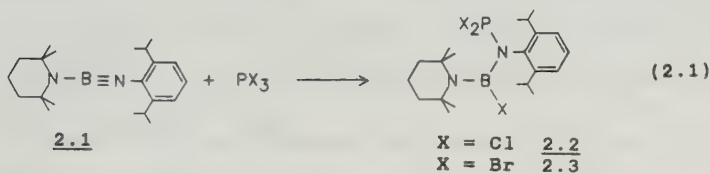
Die kinetische Stabilität der Amino(imino)borane $R_2N-B\equiv NR'$ läßt sich durch die Variation der Reste R und R' entscheidend beeinflussen. (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1.1 bleibt nur in Lösung für mehrere Wochen monomer. In Substanz dagegen dimerisiert es bei RT in wenigen Stunden zum thermodynamisch stabileren Diazadiboretidin, das entsprechende Silylderivat $tmpB\equiv NSiMe_3$ bereits in wenigen Minuten⁵¹⁾⁵⁷⁾. Diese Dimerisierungstendenz wird durch die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Reste R' weitgehend unterdrückt. Ersetzt man im $tmpB\equiv N^tBu$, 1.1, die tert.-Butyl-Gruppe durch ortho-substituierte Phenylderivate (z.B. 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl oder 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl), so erhält man Amino(imino)borane, die in Substanz bei RT unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt monomer lagerfähig sind¹⁸⁾⁴⁰⁾.

Die Umsetzungen von acyclischen Phosphor(III)- und Arsen(III)-verbindungen mit $tmpB\equiv N^tBu$ führten nicht in allen Fällen zu eindeutig charakterisierbaren Produkten, sondern es kam teilweise zu Bindungsspaltungen. Zum Vergleich sollten diese Reaktionen mit einem sperrigeren und damit auch weniger reaktiven Amino(imino)boran wiederholt werden. Verwendet wurde hier das (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 2.1. Im folgenden wird der 2,6-Diisopropylphenyl-Rest mit Aryl abgekürzt.

2.2 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1\text{l}$ mit acyclischen Phosphor(III)-Verbindungen

2.2.1 Umsetzung mit Phosphortrichlorid, -tribromid und Methylphosphordichlorid

Die Reaktion von 2.1 mit Phosphortrichlorid, -tribromid sowie mit Methylphosphordichlorid führen gemäß Gl. (2.1) und (2.2) zu den N-phosphorylierten Bis(amino)halogenboranen 2.2 -2.4.

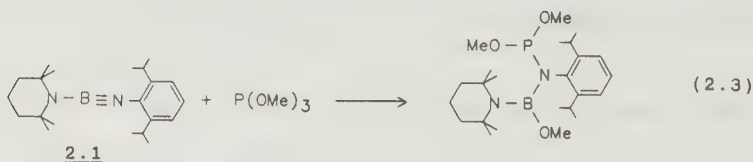


2.2 und 2.3 lassen sich nach dem Umkristallisieren aus Hexan als farblose Feststoffe isolieren. Eine weitere Veränderung wie im Falle der Umsetzungen von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit PCl_3 oder PBr_3 wird nicht beobachtet. Selbst beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt treten in den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren keine Signalveränderungen auf. Durch die sterische Beanspruchung des 2,6-Diisopropylanilinrestes

ist die intramolekulare Cyclisierung nicht mehr möglich. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch bei den Umsetzungen von $\text{tmpB}\equiv\text{NR}$ (R = tert.-Butyl, 2,6-Diisopropylphenyl) mit Bortrihalogeniden. So entstehen z.B. bei der Reaktion von BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ intramolekular cyclisierte Diborylamine, verwendet man jedoch 2.1, so unterbleibt diese Cyclisierung, d.h. es liegen einfache Diborylamine vor¹⁵⁾²⁹⁾⁵⁷⁾.

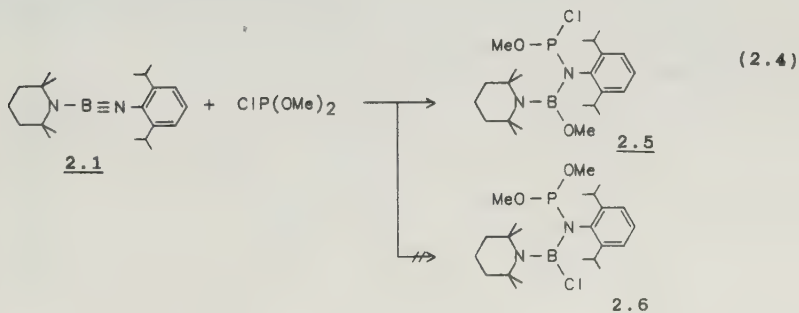
2.2.2 Umsetzung mit Trimethoxyphosphan

Bei der Umsetzung von 2.1 mit Trimethoxyphosphan erfolgt, wie bei $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$, bei RT keine Reaktion. Nach dem Erwärmen unter Rückfluß in Hexan erhält man ein farbloses Öl, das in den ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren jeweils nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 28.0$ bzw. $\delta^{31}\text{P} = 141$ aufweist. Diese Werte sprechen für das Vorliegen einer Insertionsverbindung. Diese konnte jedoch auch nach Umkristallisieren nicht analysenrein erhalten werden.



2.2.3 Umsetzung mit Dimethoxychlorphosphan

Im Gegensatz zu P(OMe)_3 reagiert das elektronisch weniger abgesättigte ClP(OMe)_2 mit 2.1 bereits bei RT zum Insertionsprodukt 2.5. Dieses wird nach dem Umkristallisieren aus Hexan als farbloser Feststoff erhalten, jedoch war eine genaue Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, vermutlich wegen einer Verunreinigung der Ausgangsverbindung (diese enthielt ca. 5 % Cl_2POMe), nicht möglich. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta^{11}\text{B} = 25.6$ spricht für die Struktur von 2.5 als N-funktionelles Bis(amino)alkoxyboran. Für das ebenso denkbare Bis(amino)chlorboran 2.6 wäre hingegen ein $\delta^{11}\text{B}$ -Wert bei ca. 35 zu erwarten⁴⁸).

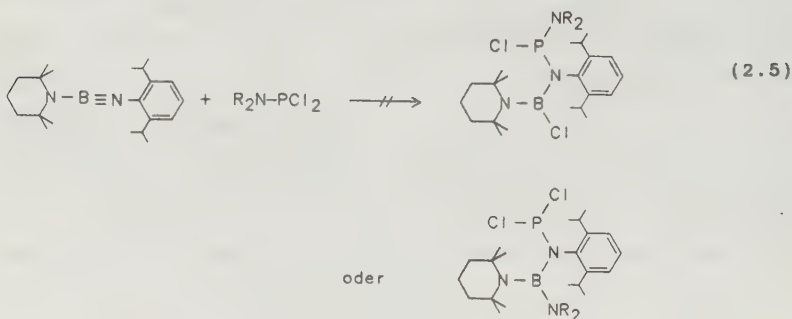


2.2.4 Umsetzung mit Amino(dichlor)phosphanen

Wie bei der Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^+\text{Bu}$ mit $\text{R}_2\text{N-PCl}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) entsteht auch bei der Reaktion von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^\text{yl}$ mit $\text{Me}_2\text{N-PCl}_2$ kein einheitliches Produkt. Ein farbloser Niederschlag zeigt, in CDCl_3 gelöst, eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta^{11}\text{B} = 25.7$, die einem

Tris(amino)boran entspräche. Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten jedoch vier Signale auf. Die Reaktionslösung zeigt bereits im ^{11}B -NMR-Spektrum mindestens zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 34.5$ (breit) und 27.0 (ca. 1:1).

Mit $\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$ reagiert tmpB=NAr bei RT nicht. Nach 24 h Erwärmen unter Rückfluß in Hexan/Toluol (1:1) liegen nach den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren ebenfalls nur die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen vor. Anscheinend ist die sterische Hinderung durch den 2,6-Diisopropylphenylrest schon so groß, daß der Iminostickstoff von 2.1 nicht mehr am P-Atom angreifen kann.



2.2.5 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten belegen die Strukturen der Verbindungen 2.2 - 2.4 als N-phosphorylierte Bis(amino)halogenborane (Tabellen 10 - 12). Die ^{11}B -Kerne sind in 2.2 - 2.4 durch den sperrigeren 2,6-Diisopropylphenylrest um etwa 2 bis 4 ppm besser abgeschirmt im Vergleich zu den instabileren Insertionsverbindungen 1.2 - 1.4. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der Verbin-

dungen 2.2 - 2.4 und 1.2 - 1.4 sind nahezu identisch. Die Signal-lagen der Protonen und Kohlenstoffatome in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des tmp-Rings bleiben durch die Substitution der tert.-Butylgruppe gegen den 2,6-Diisopropylphenylrest ebenfalls weitgehend unbeeinflusst. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der entsprechenden Insertionsverbindungen 2.2 und 2.4 weisen keine wesentlichen Abweichungen von denen der Verbindungen 1.2 und 1.4 auf.

Tabelle 10:

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.2 - 2.4 (in ppm; Halbhöhenbreiten und Werte der Kopplungskonstanten in Hz; LM: 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	LM	Ausgangsverb. ⁴⁹⁾		
					$\delta^{31}\text{P}$	LM	$\delta^{31}\text{P}$
PCl_3	<u>2.2</u>	37.3	400	2	171	2	220
PBr_3	<u>2.3</u>	36.9	540	2	186	2	228
MePCl_2	<u>2.4</u>	37.6	430	2	141 ^{a)}	2	192

a) $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 16 \text{ Hz}$

Tabelle 11:

¹H-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.2 - 2.4 (in ppm, LM: 2 = CDCl₃)

Add. von	Nr.	H ₂ ,3,4	H ₆ ,7 H _{6'} ,7'	CHMe ₂	CHMe ₂	Phenyl-H	Sonst.	LM
PCl ₃	<u>2.2</u>	1.60	1.50 (breit)	3.08 ^{a)}	1.25 ^{b)} 1.16	7.25	----	2
PBr ₃	<u>2.3</u>	1.80	1.61 1.56	3.06 ^{a)}	1.28 ^{b)} 1.20	7.25	----	2
MePCl ₂	<u>2.4</u>	1.60	1.59 1.48 1.44 1.41	3.24 ^{a)} 2.75	1.24 ^{b)} 1.16	7.25	1.62 ^{c)} (PMe)	2

a) Septett ¹J(¹H-¹H) = 6.8 Hz b) Dublett, ¹J(¹H-¹H) = 6.8 Hz

c) Dublett ²J(³¹P-¹H) = 16 Hz

Tabelle 12:

¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.2 - 2.4 (in ppm; LM: 2 = CDCl₃)

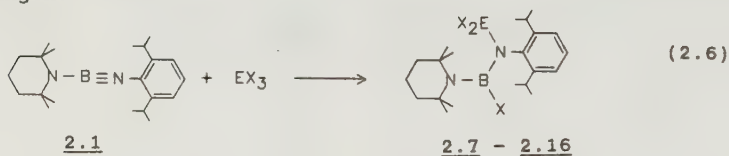
Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CHMe ₂	CHMe ₂	Phenyl-C	Sonst. LM
PCl ₃	<u>2.2</u>	53.9	37.9	31.2 30.7	18.2	29.0	25.3 24.5	146.4 (i-C) 136.3 (o-C) 128.0 (p-C) 124.5 (m-C)	----- 2
PBr ₃	<u>2.3</u>	54.9 54.8	36.8 36.7	31.1 31.0	18.0	29.0	25.2	146.2 (i-C) 136.4 (o-C) 128.1 (p-C) 124.6 (m-C)	----- 2
MePCl ₂	<u>2.4</u>	53.0 52.8	38.3	31.8 a) 31.6 b) 30.4 29.5	18.4	28.9 28.2	26.1 25.2 25.0 23.7	145.8 (i-C) ^{c)} 137.8 (o-C) 127.3 (p-C) ^{e)} 124.5 (m-C)	22.3 ^{f)} (PMe)

a) ⁴J(³¹P¹³C) = 7.6 Hz b) ⁴J(³¹P¹³C) = 7.0 Hz c) ²J(³¹P¹³C) = 110 Hz
d) ³J(³¹P¹³C) = 10 Hz e) ⁴J(³¹P¹³C) = 43.8 Hz f) ¹J(³¹P¹³C) = 32.6 Hz

2.3 Umsetzung von tmpB≡NAr_{yl} mit acyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

2.3.1 Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX₃ (E = As, Sb) zu Insertionsprodukten

Obwohl die Reaktivität der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung durch die sterische Belastung der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe in 2.1 im Vergleich mit tmpB≡N^tBu deutlich herabgesetzt ist, entstehen mit Arsen- und Antimontrihalogeniden sowie den entsprechenden Trimethoxy- und Tris(dimethylamino)-derivaten bereits bei RT mit tmpB≡NAr_{yl} nach Gl. (2.6) die entsprechenden Insertionsverbindungen.



E	As	As	As	As	As	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb
X	F	Cl	Br	OMe	NMe ₂	F	Cl	Br	OMe	NMe ₂
Nr.	<u>2.7</u>	<u>2.8</u>	<u>2.9</u>	<u>2.10</u>	<u>2.11</u>	<u>2.12</u>	<u>2.13</u>	<u>2.14</u>	<u>2.15</u>	<u>2.16</u>

Bei der Umsetzung von tmpB≡NAr_{yl} mit Arsentrifluorid tritt keine Spaltung der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung unter Fluorierung zu tmpBF₂, wie im Falle der Umsetzung von tmpB≡N^tBu mit AsF₃, auf. Diese Stabilitätszunahme des N-funktionellen Bis(amino)fluorborans 2.7 im Vergleich zu tmpB(F)-N^tBu-AsF₂ 1.8, das sich nur in

Lösung bei -40°C ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisen läßt, ist also offensichtlich auf die größere sterische Abschirmung durch den 2,6-Diisopropylphenylrest zurückzuführen.

Bei der stöchiometrischen Reaktion von Tris(dimethylamino)arsan mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ wird gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum nach zwei Tagen nur ein Umsatz von ca. 50 % erreicht. Erst durch Zugabe von mindestens zwei Äquivalenten $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ kann eine vollständige Umsetzung von 2.1 erreicht werden. Das erhaltene farblose, feste 2.11 läßt sich eindeutig als Insertionsverbindung identifizieren.

Im Gegensatz zum Trimethoxyphosphan reagieren Trimethoxyarsan und -stiban, ähnlich wie mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$, auch mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ zu den entsprechenden N-substituierten Bis(amino)alkoxyboranen 2.10 und 2.15. Diese deutlich geringere Reaktivität von $\text{P}(\text{OMe})_3$ gegenüber den Amino(imino)boranen 1.1 und 2.1 im Vergleich zu $\text{As}(\text{OMe})_3$ und $\text{Sb}(\text{OMe})_3$ muß daher auf die geringere Lewis-Acidität des Phosphors im Vergleich mit Arsen und Antimon im $\text{P}(\text{OMe})_3$ gegenüber $\text{As}(\text{OMe})_3$ und $\text{Sb}(\text{OMe})_3$ zurückgeführt werden.

Die Reaktion von Antimontribromid mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ liefert überraschenderweise ein Insertionsprodukt, bei der Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ mit SbBr_3 entsteht dagegen das Lewis-Säure-Base-Addukt 1.21. Dieses abweichende Reaktionsverhalten dürfte vor allem auf sterische Effekte zurückzuführen sein.

2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die Struktur des Produkts 2.14 als Insertionsverbindung $\text{tmpB}(\text{Br})\text{-NAr-SbBr}_2$ ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Die ^{11}B -chemische Verschiebung von $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 32.6$ weicht deutlich von der des Lewis-Säure-Base-Addukts $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}\cdot\text{SbBr}_3$ 1.21 mit $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 28.2$ ab. Sie ähnelt mehr dem Insertionsprodukt von Arsentribromid an $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}_{\text{yl}}$ 2.9 mit $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 34.0$. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2.9 und 2.14 zeigen ebenfalls kaum Abweichungen. So treten z.B. für die C6/C7-Kohlenstoffatome des tmp-Rings jeweils zwei Signale auf, während im Lewis-Säure-Base-Addukt 1.21 die vier tmp-Methylgruppen magnetisch äquivalent sind. Diese Äquivalenz der tmp-Methylgruppen wird auch in den Addukten von HgBr_2 und HgI_2 an $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ beobachtet (vgl. Kapitel 5). Die spektroskopischen Daten der übrigen Verbindungen stehen ebenfalls mit den vorgeschlagenen Strukturen als Insertionsprodukte im Einklang. Sie unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Insertionsverbindungen von $\text{AsX}_3/\text{SbX}_3$ mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ (Kapitel 1). Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Arsen-substituierten Derivate liegen dabei um etwa 0.5 bis 1.5 ppm bei tieferem Feld im Vergleich zu den jeweiligen Antimon-Verbindungen. Diese Differenz korreliert mit der unterschiedlichen Elektronegativität von Arsen und Antimon⁶⁰). In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren treten, mit Ausnahme von 2.7, genauso wie in 2.2 - 2.4, für die tmp-Methylgruppen jeweils zwei Signale auf, was auf gehinderte Rotation um die BN-Bindung zur tmp-Gruppe hinweist. Die freie Drehbarkeit der 2,6-Diisopropylphenylgruppe ist ebenfalls eingeschränkt. In den ^1H -NMR-Spektren treten jeweils zwei Dubletts für

die primären Protonen der Isopropylgruppen auf. Ebenso lassen sich in den ^{13}C -NMR-Spektren zwei magnetisch nicht äquivalente primäre C-Atome der Isopropylgruppe unterscheiden, nur in 2.3 tritt hierfür ein einziges Signal auf.

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen der Verbindungen 2.7 und 2.12 liegen bei $\delta^{19}\text{F} = -149.2$ bzw. -150.3 für das Bor-substituierte Fluoratom und bei -86.2 bzw. -112.1 für die Arsen- und Antimon-substituierten F-Atome. Im Vergleich mit den sterisch weniger anspruchsvollen Bis(amino)fluorboranen $\text{FB}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$; $\delta^{19}\text{F} = -134, -133, -129$)⁶²⁾ sind die Signale der Bor-substituierten Fluorkerne in den Verbindungen 2.7 und 2.12 um ca. 20 ppm zu höherem Feld verschoben, bedingt durch die sterische Abschirmung der größeren Amino-Substituenten. Den gleichen Effekt erkennt man auch bei der Insertionsverbindung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in SbF_3 1.12. Die Verschiebung des Bor-substituierten Fluoratoms ist mit $\delta^{19}\text{F} = -149.6$ nahezu identisch mit der in den Verbindungen 2.7 und 2.12. Die Antimon-substituierten F-Atome liegen mit $\delta^{19}\text{F} = -97.1$ um 15 ppm bei tieferem Feld im Vergleich zur Verbindung 2.12.

Tabelle 13:

^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.7 - 2.11 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	LM	$\delta^1\text{H}$		H6,7 H6',7'	CHMe ₂	CHMe ₂	Phenyl	Sonst. LM	
					H2,3,4	H6,7						
AsF_3	<u>2.7</u>	26.5	400	2	1.60	1.41 breit	1.21 ^{b)} 1.13	7.20	----	2		
	<u>2.8</u>	35.1	450	2	1.80	1.58 1.51	1.23 ^{b)} 1.16	7.23	----	2		
AsBr_3	<u>2.9</u>	34.0	475	2	1.80	1.66 1.56	1.27 ^{b)} 1.20	7.23	----	2		
	<u>2.10</u>	26.8	400	2	1.40	1.43 1.36	1.22 ^{b)} 1.02	7.10	3.40 ^{c)} 3.23 ^{d)}	2		
$\text{As}(\text{NMe}_2)_3$	<u>2.11</u>	27.2	275	2	1.40	1.54 1.32	1.23 ^{b)} 1.02	7.05	2.62 ^{e)} 2.30 ^{f)}	2		

a) Septett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8$ Hz b) Dublett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8$ Hz

c) B(OMe) d) As(OMe)₂ e) B(NMe₂) f) As(NMe₂)₂

Tabelle 14:

^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.12 - 2.16 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz;

LM: 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h	1/2	LM	$\delta^1\text{H}$	H ₂ , 3, 4	H ₆ , 7 H _{6'} , 7'	CHMe ₂	CHMe ₂	Phenyl	Sonst.	LM	
SbF_3	<u>2.12</u>	25.8	425	2		1.60		1.67 1.61	3.45 ^a	1.33 ^b 1.28	7.35	----	2	1
SbCl_3	<u>2.13</u>	34.2	425	2		1.80		1.63 1.55	3.14 ^a	1.22 ^b 1.16	7.20	----	2	4
SbBr_3	<u>2.14</u>	32.6	475	2		1.80		1.72 1.59	3.07 ^a	1.25 ^b 1.20	7.20	----	2	5
$\text{Sb}(\text{OMe})_3$	<u>2.15</u>	25.9	360	2		1.40		1.42 1.33	3.45 ^a	1.17 ^b 1.08	7.00	3.22 ^c 3.01 ^d	2	1
$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$	<u>2.16</u>	26.7	275	2		1.40		1.56 1.37	3.47 ^a	1.21 ^b 1.03	7.00	2.64 ^e 2.40 ^f	2	1

a) Septett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ b) Dublett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$

c) $\text{Sb}(\text{OMe})_2$ d) $\text{B}(\text{OMe})$ e) $\text{B}(\text{NMe}_2)$ f) $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_2$

Tabelle 15:

 ^{13}C -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.7 - 2.11 (in ppm; LM: 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	<u>CHMe</u> ₂	<u>CHMe</u> ₂	Phenyl-C	Sonst.	LM
AsF_3	<u>2.7</u>	52.7	39.4	31.5	18.0	28.6	25.0 23.7	146.3 (i-C) 132.8 (o-C) 127.4 (p-C) 123.8 (m-C)	----	2
AsCl_3	<u>2.8</u>	54.7	37.2	32.1 30.5	17.9	28.9	25.3 24.6	146.6 (i-C) 136.2 (o-C) 127.8 (p-C) 124.1 (m-C)	----	2
AsBr_3	<u>2.9</u>	55.3	36.2	32.0 31.0	17.8	28.9	25.3 25.2	146.6 (i-C) 138.3 (o-C) 127.8 (p-C) 124.2 (m-C)	----	2
As(OMe)_3	<u>2.10</u>	52.0	39.2	31.8 30.4	18.6	28.6	25.4 23.6	146.8 (i-C) 138.2 (o-C) 125.7 (p-C) 123.1 (m-C)	51.4 ^{a)} 50.7	2
$\text{As(NMe}_2)_3$	<u>2.11</u>	52.0	38.3	32.5 30.4	18.5	28.5	24.8 24.3	147.3 (i-C) 144.3 (o-C) 125.0 (p-C) 123.9 (m-C)	41.1 ^{b)} 39.3	2

a) B(OMe) und Sb(OMe)_2 , Zuordnung nicht gesichertb) $\text{B(NMe}_2)$ und $\text{Sb(NMe}_2)_2$, Zuordnung nicht gesichert

Tabelle 16:

¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 2.12 - 2.16 (in ppm; LM: 2 = CDCl₃).

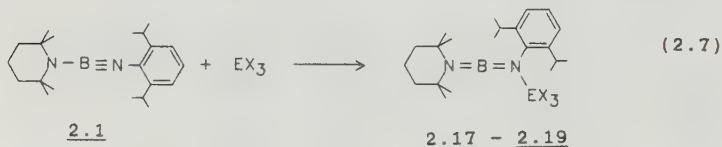
Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CHMe ₂	CHMe ₂	Phenyl-C	Sonst. LM
SbF ₃	<u>2.12</u>	54.2	38.9	33.3 29.4	17.6	28.4	24.7 24.2	145.2 (i-C) 134.9 (o-C) 126.5 (p-C) 123.5 (m-C)	2 -----
SbCl ₃	<u>2.13</u>	55.7	36.8	33.0 30.2	17.6	28.7	25.2 24.6	145.9 (i-C) 136.5 (o-C) 127.1 (p-C) 123.7 (m-C)	2 -----
SbBr ₃	<u>2.14</u>	56.2	35.9	32.9 31.1	17.6	28.8	25.3 25.2	146.0 (i-C) 138.0 (o-C) 127.3 (p-C) 123.3 (m-C)	2 -----
Sb(OMe) ₃	<u>2.15</u>	53.3	38.1	32.7 29.4	18.3	28.2	24.7 24.4	145.9 (i-C) 140.4 (o-C) 125.3 (p-C) 123.2 (m-C)	2 51.8 ^{a)} 50.6
Sb(NMe ₂) ₃	<u>2.16</u>	52.1	38.3	32.0 31.6	18.3	28.8	24.9 24.3	146.5 (i-C) 145.6 (o-C) 124.6 (p-C) 123.5 (m-C)	2 42.0 ^{b)} 39.6

a) B(OMe) und Sb(OMe)₂, Zuordnung nicht gesichert

b) B(NMe₂) und Sb(NMe₂)₂, Zuordnung nicht gesichert

2.3.3 Umsetzung mit Verbindungen des Typs EX_3 (E = As, Sb, Bi) zu Lewis-Säure-Base-Addukten

Lewis-Säure-Base-Addukte bilden mit $tmpB \equiv NAr$ yl nach Gl. (2.7)
Arsentriiodid, Antimontriiodid und Wismuttrichlorid.



E	As	Sb	Bi
X	I	I	Cl
Nr.	<u>2.17</u>	<u>2.18</u>	<u>2.19</u>

Die Verbindungen 2.17 - 2.19 weisen in ihren Infrarotspektren nur zwei wenig intensive Banden für die antisymmetrische B-N-Valenzschwingung im Bereich $1780 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ des Heteroallengerüstes auf. Dies deutet darauf hin, daß die relativ sperrigen Substituenten 2,6-Diisopropylphenyl und Elementtrihalogenid die hierfür notwendige lineare Anordnung der N-B-N-Einheit verhindern.

^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 2.17 - 2.19 konnten wegen der geringen Löslichkeit in protoneninaktiven Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. Auf die Struktur der Verbindungen als Lewis-Säure-Base-Addukte weisen jedoch die 70eV-Massenspektren hin. Die Kationen von $tmpB \equiv NAr$ yl und EX_3 fragmentieren unabhängig voneinander. In den Insertionsverbindungen 2.7 - 2.16 dagegen tritt in fast allen Fällen der Molekülpeak auf oder zumindest davon abgeleitete Fragmente (z.B. $M - 15$; $M - 15 - EX_2$). Die gemessenen und berechneten Isotopenmuster zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

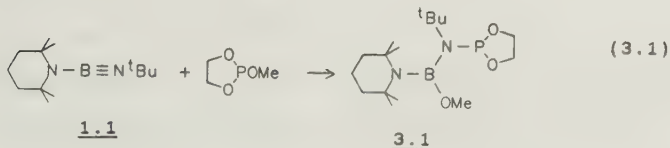
3 Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit cyclischen Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

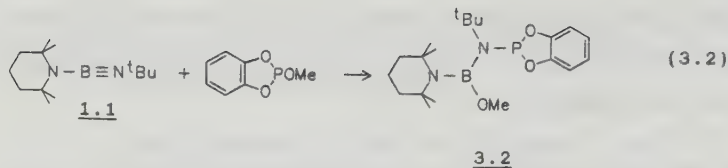
3.1 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit cyclischen Phosphorverbindungen

3.1.1 Umsetzung mit 2-Methoxy- und 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholanen

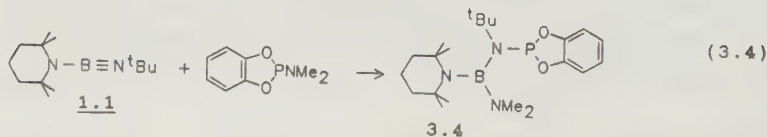
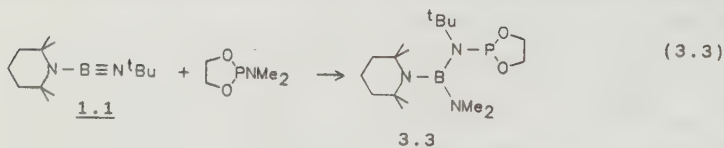
Bei den Reaktionen der Amino(imino)borane $\text{R}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NR}'$ mit Elementverbindungen EX_3 sind bisher der Rest R' ($\text{R}' = \text{tert.-Butyl}$ und 2,6-Diisopropylphenyl), das Element E ($\text{E} = \text{P, As, Sb und Bi}$) oder die Substituenten X ($\text{X} = \text{Hal, OMe, NMe}_2$ u.a.) variiert worden. In diesem Kapitel werden die Umsetzungen von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit cyclischen Phosphor(III)-verbindungen behandelt.

Das acyclische Trimethoxyphosphan $\text{P}(\text{OMe})_3$ reagiert weder bei RT noch unter Rückfluß mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ zu der erwarteten Insertionsverbindung (vgl. Kapitel 1). Im Gegensatz dazu setzen sich die cyclischen Ester 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan und 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphospholan bereits bei RT mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ zu den entsprechenden N-phosphorylierten Bis(amino)methoxyboranen 3.1 und 3.2 um.





Dieses zunächst überraschende Reaktionsverhalten der cyclischen Ester im Vergleich zum acyclischen Trimethoxyphosphan dürfte auf die Ringspannung in den cyclischen Derivaten zurückzuführen sein. Ersetzt man die Methoxygruppe durch eine Dimethylaminogruppe, so wandert diese bei der Umsetzung gemäß Gl. (3.3) und (3.4). Man erhält die beiden N-funktionellen Tris(amino)borane 3.3 und 3.4.



Die Strukturen der Verbindungen 3.1 - 3.4 als N-funktionelle Bis(amino)alkoxy- bzw. Tris(amino)borane werden durch die spektroskopischen Daten belegt.

Die ^{11}B -NMR-Werte liegen mit $\delta^{11}\text{B} = 28.5$ bzw. $30.4/30.5$ im erwarteten Bereich; im Vergleich zu den nicht phosphorylierten Verbin-

dungen $\text{tmpB(OMe)-NH}^t\text{Bu}$ und $\text{tmpB(NMe}_2\text{)-NH}^t\text{Bu}$ sind sie um etwa 3 - 4 ppm zu tieferem Feld verschoben⁴⁸⁾²⁶⁾. Diese Beobachtung stimmt mit den Insertionsprodukten der acyclischen P-Verbindungen überein. So weist z.B. $\text{tmpB(Cl)-N}^t\text{Bu-PCl}_2$ gegenüber $\text{tmpB(Cl)-NH}^t\text{Bu}$ im $^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$ ebenfalls einen Tieffeldshift von etwa 4 ppm auf.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen weisen ebenfalls keine Besonderheiten auf. Die Änderung der $^{31}\text{P-NMR-Verschiebungen}$ von 3.1 - 3.4 im Vergleich mit den entsprechenden Ausgangsverbindungen fällt bei den Dimethylaminoderivaten erwartungsgemäß geringer aus als bei den Methoxyderivaten.

In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Ausgangsverbindungen sind die Signale für die Protonen der exocyclischen Methoxy- bzw. Dimethylamino-Gruppe durch eine $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplung jeweils in ein Dublett aufgespalten. Die Werte der Kopplungskonstanten liegen dabei im Bereich von 8 - 10 Hz⁶³⁾. Im Gegensatz dazu treten die Signale der Methoxy- bzw. Dimethylaminogruppen in den Insertionsverbindungen 3.1 - 3.4 stets als Singulett auf, im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen als N-funktionelle Bis(amino)alkoxy- bzw. Tris(amino)borane.

In den $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ findet man für die Methylgruppen des tmp-Rings infolge der gehinderten Rotation jeweils zwei ($^1\text{H-NMR}$) bzw. vier ($^{13}\text{C-NMR}$) Signale. Damit lassen sich vier nicht äquivalente tmp-Methylkohlenstoffatome unterscheiden. Die Differenz zwischen C6 und C6' bzw. C7 und C7' ist dabei mit 0.1 - 0.2 ppm vergleichsweise gering, so daß das Auftreten von nur zwei, statt der erwarteten vier Signale in den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ auf eine

zu geringe Auflösung zurückgeführt werden muß. Die C-Atome C1/C5 und C2/C4 im tmp-Ring sind mit Ausnahme der Methoxy-Derivate 3.1 und 3.2 nicht äquivalent und weisen daher im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale auf. Der Unterschied der $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Werte zwischen den nichtäquivalenten tmp-Kohlenstoffatomen C1 und C5 bzw. C2 und C4 ist in den Dimethylaminoderivaten 3.3 und 3.4 deutlich größer als bei den entsprechenden Methoxyderivaten 3.1 und 3.2, was auf den größeren sterischen Anspruch der Dimethylaminogruppe im Vergleich zur Methoxygruppe zurückzuführen ist. Die Rotationshinderung des tmp-Rings wird also durch sterisch anspruchsvollere Substituenten am Boratom erhöht.

Durch die Nachbarschaft des Phosphoratoms sind die C-Atome der tert.-Butylgruppe durch ($^{31}\text{P}^{13}\text{C}$)-Kopplung teilweise in Dubletts aufgespalten.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 3.2 und 3.4 treten für die sechs aromatischen C-Atome des Brenzkatechin-Rests nur drei Signale auf, was auf die C_{2v} -Symmetrie dieser Gruppe hinweist. Die Signallagen unterscheiden sich dabei z.B. in der Verbindung 3.2 ($\delta^{13}\text{C} = 148.1, 121.8$ und 112.2) kaum von denen der zum Vergleich gemessenen Ausgangsverbindung mit $\delta^{13}\text{C} = 146.3, 122.9$ und 111.9 . Die Signale bei $\delta^{13}\text{C} = 148.1$ bzw. 146.3 sind infolge der ($^{31}\text{P}^{13}\text{C}$)-Kopplung in Dubletts aufgespalten. Die Werte der Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ betragen dabei 7.2 bzw. 8.3 Hz. Die exocyclische Methoxygruppe weist im 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphospholan eine Verschiebung von $\delta^{13}\text{C} = 49.9$ (d, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3.1$ Hz) auf, in der Insertionsverbindung 3.2 liegt sie bei $\delta^{13}\text{C} = 52.0$ (d, $^4J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 2.0$ Hz). Diese Symmetrie des Benzodioxaphospholan-Rings in den Insertionsverbindungen 3.2 und 3.4 wird

auch im ^1H -NMR-Spektrum deutlich. Die Signalmultipletts der aromatischen Protonen weisen das typische Muster eines AA'BB'-Spin-systems auf⁶⁴⁾.

Tabelle 17:

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.1 - 3.4 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	LM	$\delta^{31}\text{P}$	Ausgangsverb. ⁶³⁾⁴⁹⁾	
						LM	$\delta^{31}\text{P}$
	<u>3.1</u>	28.5	210	1	161	1	132
	<u>3.2</u>	28.5	330	1	175	1	127
	<u>3.3</u>	30.5	150	1	158	1	140
	<u>3.4</u>	30.4	290	1	160	1	147

Tabelle 18:

^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.1 - 3.4 (in ppm; LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	H2,3,4	H6,7 H6',7'	CMe_3	X	Sonst.	LM
	<u>3.1</u>	1.60	1.44 1.27	1.38	3.53	3.85	1
	<u>3.2</u>	1.60	1.43 1.26	1.39	3.43	6.80	1
	<u>3.3</u>	1.60	1.41	1.33	2.50	3.60	1
	<u>3.4</u>	1.60	1.35	1.28 (breit)	2.46	6.80	1

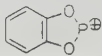
Bestätigt wird die Struktur der Verbindungen 3.1 - 3.4 ferner durch die Fragmentierung im 70eV-Massenspektrum. Es treten z.B. die zweifachkoordinierten Phosphorkationen  /  bei $m/e = 91$ bzw. 139 auf. Dies belegt, daß die Fünfringstruktur des Phospholans intakt geblieben ist. Die gefundenen Isotopenmuster der Molekülpeaks stimmen sehr gut mit den berechneten überein, ebenso bei den Fragmenten, die sich von den Molekülpeaks ableiten (z.B. $M - CH_3$; $M - CH_3 - C_4H_8$).

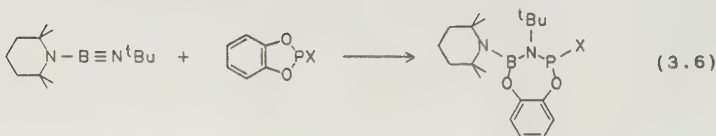
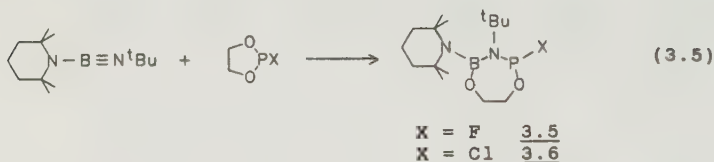
Tabelle 19:

¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.1 - 3.4 (in ppm; in Klammern Werte der Kopplungskonstanten ⁿJ(³¹P¹³C) in Hz; LM: 1 = C₆D₆)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CMe ₃	CMe ₃	X	Sonst.	LM
	<u>3.1</u>	52.5	39.2 39.1	32.5 32.4 31.5 31.3	18.6	56.6 (3.7)	32.2 (1.5)	52.0 (1.2)	54.4 (6.6)	1
	<u>3.2</u>	52.6	38.8 38.7	32.4 32.3 31.4 31.3	18.3	58.8 (6.2)	31.9 (---)	52.0 (2.0)	148.1(7.2) 121.8 112.2	1
	<u>3.3</u>	55.2 53.5	39.8 39.5	33.1 32.9 30.3 30.2	18.5	57.1 (6.0)	32.6 (---)	41.3 (---)	62.8(8.4) 62.6(7.6)	1
	<u>3.4</u>	55.5 53.6	39.8 39.5	33.1 32.9 30.2 30.1	18.2	59.0 (6.9)	32.4 (---)	41.4 (---)	148.2 121.7 112.1	1

3.1.2 Umsetzung mit 2-Halogen-1,3,2-dioxaphospholanen und 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan

Variiert man in den 2-substituierten 1,3,2-Dioxaphospholanen die exocyclische Gruppe X und verwendet die 2-Halogenderivate, so entstehen bei der Umsetzung mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ nicht die erwarteten N-funktionellen Bis(amino)halogenborane, sondern es kommt zu einer Insertion der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung in die Phosphor-Sauerstoffbindung. Man erhält ebenso wie mit 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan nach Gl. (3.5) und (3.6) ein siebengliedriges Ringsystem.



X	F	Cl	Br	Me
Nr.	<u>3.7</u>	<u>3.8</u>	<u>3.9</u>	<u>3.10</u>

Ähnlich wie bei der Reaktion des acyclischen Dimethoxychlorphosphans mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ wird auch in den cyclischen 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholanen der Sauerstoff und nicht das Chlor vom Phosphor auf das Bor übertragen.

Der Grund für diese unerwartete Einschlebung der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung in die P-O-Bindung, anstelle der P-Halogen- oder P-Kohlenstoffbindung dürfte, in den relativen Bindungsenergien der beteiligten Bor-Sauerstoff-, Bor-Halogen- und Bor-Kohlenstoff-Bindungen im Vergleich zu den Phosphor-Sauerstoff-, Phosphor-Halogen- und Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen zu finden sein.

Die Konstitution der Verbindungen 3.5 - 3.10 als siebengliedrige Ringsysteme folgt aus den spektroskopischen Daten.

Unabhängig vom Substituenten X weisen die Verbindungen 3.5 - 3.10 nahezu gleiche ^{11}B -chemische Verschiebungen von $\delta^{11}\text{B} = 26.3$ bzw. 27.2 auf. Diese Werte entsprechen cyclischen Bis(amino)alkoxyboranen⁴⁸⁾. Für N-phosphorylierte Bis(amino)chlor- und Bis(amino)methylborane wären $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von etwa 35 bzw. 45 ppm zu erwarten⁴⁸⁾.

Die ^{31}P -NMR-Daten der beiden Fluorderivate 3.5 und 3.7 liegen im Vergleich zu ihren jeweiligen Ausgangsverbindungen um 29 bzw. 50 ppm bei tieferem Feld. Dagegen findet man die ^{19}F -NMR-Signale von 3.5 und 3.7 ($\delta^{19}\text{F} = -100.4$ bzw. -71.3) um 24.0 bzw. 51.8 ppm bei höherem Feld, d.h. es wird Elektronendichte vom Phosphor zum Fluor hin verschoben. Die ^{31}P - bzw. ^{19}F -NMR-Signale der Verbindungen 3.5 und 3.7 sind infolge der $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{19}\text{F})$ -Kopplung jeweils in Dubletts aufgespalten. Durch diese Phosphor-Fluor-Kopplungen wird eindeutig belegt, daß in den Insertionsverbindungen 3.5 bzw. 3.7 P-F-Bindungen vorliegen. Die absoluten Beträge der Kopplungskonstanten sind dabei um 163 bzw. 116 Hz niedriger als in den entsprechenden 2-Fluor-1,3,2-dioxaphospholanen. Das Methylderivat 3.10 zeigt dagegen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Hochfeldver-

schiebung von 45 ppm im Vergleich zur Ausgangsverbindung, während 3.9 keine signifikante Änderung der ^{31}P -NMR-Verschiebung aufweist. Bei den chloresubstituierten Verbindungen 3.6 und 3.8 läßt sich keine einheitliche Tendenz feststellen. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von 3.6 liegt bei höherem, die von 3.8 bei tieferem Feld im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangsverbindungen.

Tabelle 20:

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.5 - 3.10 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; in Klammern Werte der Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})$ in Hz; LM: 1 = C_6D_6)

							$\delta(^{31}\text{P}^{65})-68)$
Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	LM	$\delta^{31}\text{P}$	LM	Ausgangsverb.
	<u>3.5</u>	27.2	210	1	153 (1066)	1	124 (1229)
	<u>3.6</u>	27.2	315	1	155	1	169
	<u>3.7</u>	26.3	175	1	173 (1194)	1	123 (1310)
	<u>3.8</u>	26.3	220	1	187	1	173
	<u>3.9</u>	26.3	425	1	200	1	196
	<u>3.10</u>	26.3	225	1	166	1	211

Tabelle 21:

^{19}F -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.5 und 3.7 und der entsprechenden Ausgangsverbindungen (in ppm; in Klammern Werte der Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})$ in Hz; LM: 1 = C_6D_6)

Nr.	^{19}F	LM	^{19}F
	^{19}F		Ausgangsverb. ⁶⁵⁾
<u>3.5</u>	-100.4 (1066)	1	-124.4 (1229)
<u>3.7</u>	-71.3 (1194)	1	-123.1 (1310)

Die Protonen der tert.-Butylgruppe sind in den siebengliedrigen Ringsystemen um etwa 0.2 - 0.3 ppm im Vergleich zu den acyclischen Bis(amino)alkoxy- bzw. Tris(amino)boranen 3.1 - 3.4 zu höherem Feld verschoben. Für die tmp-Methylprotonen treten, genauso wie in den Verbindungen 3.1 - 3.4, bis zu vier Signale auf, was belegt, daß alle vier tmp-Methylgruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung haben.

In den ^{13}C -NMR-Spektren weisen die Signallagen für die tmp- und tert.-Butyl-Kohlenstoffatome, unabhängig vom Substituenten X, eine hohe Übereinstimmung auf. Für jedes C-Atom, mit Ausnahme von C3 am tmp, treten jeweils zwei Signale gleicher Intensität auf. Durch die Aufnahme von zwei ^{13}C -NMR-Spektren bei unterschiedlicher Feldstärke (90 und 200 MHz) kann man zeigen, daß die Signale der beiden C-Atome der tert.-Butylgruppe durch eine ($^{31}\text{P}^{13}\text{C}$)-Kopplung in Dubletts aufgespalten sind. Die Werte der

($^{31}\text{P}^{13}\text{C}$)-Kopplungskonstanten liegen im Bereich von 23 - 30 Hz für die $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung zum quartären C-Atom der tert.-Butylgruppe und bei 10 - 15 Hz für die $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplungen. Diese Kopplungskonstanten sind wegen der fixierten Ringstruktur deutlich größer als in den Verbindungen 3.1 - 3.4. Hier betragen sie nur 3 - 7 bzw. 0 - 2 Hz. Dies weist auf einen größeren s-Charakter der betreffenden P-C-Bindung hin⁶⁴). Bei den C-Atomen des tmp- und des Benzodioxaphospholan-Rings handelt es sich um magnetisch nicht äquivalente Kohlenstoffatome, so daß sich jeweils die C-Atome C1/C5, C2/C4 am tmp-Ring und die sechs aromatischen C-Atome eindeutig unterscheiden lassen. So liegen z.B. in 3.8 die ^{13}C -NMR-Verschiebungen für den Phenylring bei $\delta^{13}\text{C} = 148.6$ (d, $\text{J}(\text{PC}) = 5.5$ Hz), 142.5 (d, $\text{J}(\text{PC}) = 2.2$ Hz), 126.3, 124.2 (d, $\text{J}(\text{PC}) = 3.3$ Hz), 123.9 und 120.9, beim 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphospholan dagegen bei $\delta^{13}\text{C} = 144.4$ (d, $\text{J}(\text{PC}) = 7.0$ Hz), 124.4 und 114.1. Beim Methylderivat 3.10 ist das Signal der direkt an den Phosphor gebundene Methylgruppe in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren durch ($^{31}\text{P}^1\text{H}$)- und ($^{31}\text{P}^{13}\text{C}$)-Kopplung jeweils in ein Dublett aufgespalten. Der Wert der $^2\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplung mit 6.1 Hz unterscheidet sich damit nur geringfügig von der der Ausgangsverbindung mit 8.8 Hz⁶⁸). Auch in diesem Fall läßt sich, ähnlich wie bei den beiden Fluor-Derivaten, aus den ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden direkt auf die Struktur der Verbindung 3.10 schließen.

Tabelle 22:

^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.5 - 3.10 (in ppm; LM: 1
= C_6D_6)

Add. von	Nr.	H2,3,4	H6,7 H6',7'	CMe_3	Sonst.	LM
	<u>3.5</u>	1.50	1.43 breit	1.23	3.80	1
	<u>3.6</u>	1.50	1.42 breit	1.23	3.80	1
	<u>3.7</u>	1.50	1.57 1.49	1.13	6.90	1
	<u>3.8</u>	1.50	1.67 1.61 1.56 1.52	1.12	6.90	1
	<u>3.9</u>	1.50	1.72 1.63 1.50 1.45	1.12	6.90	1
	<u>3.10</u>	1.50	1.73 1.63 1.50 1.46	1.17	6.90 ^{a)} 1.39 ^{a)}	1

a) Dublett, PMe , $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 6.1 \text{ Hz}$

Tabelle 23:

^{13}C -NMR-Daten der Insertionsverbindungen $\underline{3.5} - \underline{3.10}$ (in ppm; in Klammern Werte der Kopplungskonstanten $^nJ(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ in Hz; LM: $1 = \text{C}_6\text{D}_6$)

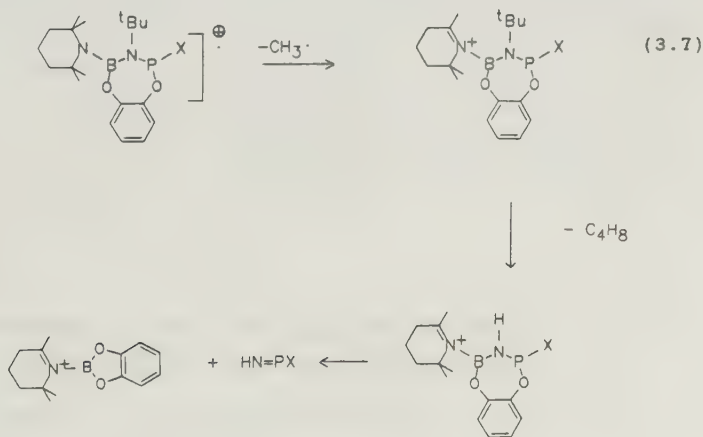
Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7, C6',7'	C3	CMe_3	CMe_3	Sonst.	LM
	<u>3.5</u>	54.9 53.4	40.3 39.9	34.6 33.4 33.1 29.0	17.1	53.8 (30)	33.7 (14)	64.9 64.4	1
	<u>3.6</u>	55.0 53.6	41.9 41.0	35.1 34.0 32.7 29.0	17.7	56.6 (30)	33.6 (15)	64.9 64.8	1
	<u>3.7</u>	56.2 54.8	40.3 39.9	34.7 33.8 33.0 30.8	16.3	55.2 (24)	32.9 (12)	149.3 125.8 140.8 124.0	122.7 120.5
	<u>3.8</u>	56.4 54.9	40.9 40.0	34.7 34.2 33.2 31.6	16.6	56.9 (25)	32.7 (12)	148.6 126.3 142.5 124.2	123.0 120.9
	<u>3.9</u>	56.5 55.0	41.0 40.0	34.5 31.7	16.6	57.6 (26)	32.4 (12)	148.4 126.7 142.8 124.1	123.1 120.7
	<u>3.10</u>	56.1 54.2	41.4 40.4	34.9 34.1 33.5 30.8	17.1	55.4 (23)	32.2 (11)	149.0 124.3 146.1 124.0	123.0 121.3
								22.0 (23)	

Die Signale der aromatischen C-Atome sind durch $(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ - und $(^{19}\text{F}^{13}\text{C})$ -Kopplungen teilweise zusätzlich aufgespalten. Die Werte der Kopplungskonstanten betragen dabei 0 bis ca. 8 Hz.

In den 70eV-Massenspektren wird die unterschiedliche Struktur der Verbindungen 3.1 - 3.4 und 3.5 - 3.10 ebenfalls deutlich. Als Basispeaks treten stets, unabhängig vom Substituenten X, die beiden Ammoniumkationen der Masse 196 bzw. 244 auf, denen folgende Struktur zugeordnet werden kann:

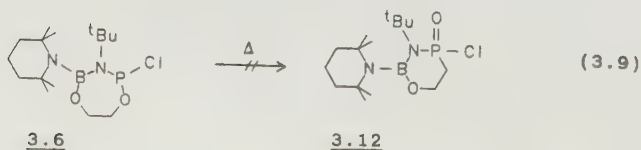
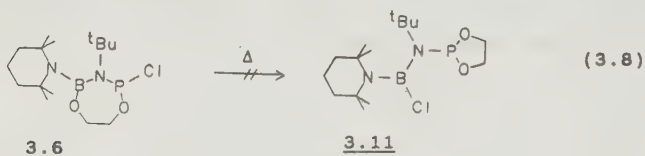


Diese Kationen entstehen jeweils aus den Fragmenten M-15 oder M-15-56 durch Retrocyclisierung unter Abspaltung der ungeladenen Imino(halogen)phosphane $^t\text{BuN}=\text{P}^{\text{H}}\text{Hal}$ oder $\text{HN}=\text{P}^{\text{H}}\text{Hal}$, bzw. der Imino(methyl)phosphane $^t\text{BuN}=\text{P}^{\text{H}}\text{Me}$ oder $\text{HN}=\text{P}^{\text{H}}\text{Me}$. Im Falle des Fluorderivats 3.7 läßt sich durch das Auftreten entsprechender metastabiler Peaks der folgende Hauptfragmentierungsweg nach Gl. (3.7) belegen:



3.1.3 Thermische Zersetzung der Verbindungen 3.6, 3.8 und 3.9

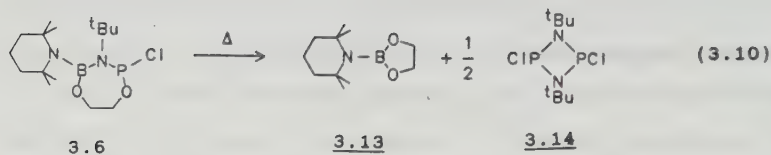
Erwärmt man 3.6 4 h auf 150°C, so erhält man nach der Destillation (Sdp. 48°C/10⁻² Torr) ein farbloses Öl, welches ein ³¹P-NMR-Signal bei $\delta^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6) = 208$ (Edukt: $\delta^{31}\text{P} = 155$) aufweist. Das ¹¹B-NMR-Signal verändert sich dagegen nur geringfügig von $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 27.2$ (h 1/2 = 315 Hz) nach $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 25.7$ (h 1/2 = 90 Hz). Die Vermutung, bei diesem Umlagerungsprodukt handele es sich um das den Verbindungen 3.1 - 3.4 entsprechende, eventuell thermodynamisch stabilere N-phosphorylierte Bis(amino)chlorboran 3.11 oder um das Produkt einer Arbuzov-Reaktion 3.12 nach Gl. (3.8/3.9) muß nach den vorliegenden spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden.



Für das Bis(amino)chlorboran 3.11 wäre eine ¹¹B-chemische Verschiebung von etwa $\delta^{11}\text{B} = 35$, für das Arbuzov-Produkt 3.12 wäre im Vergleich zu 3.6 im ³¹P-NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung für den vierfachkoordinierten Phosphor zu erwarten. Beobachtet wird stattdessen eine Entschirmung von ca. 60

ppm. Genauere Informationen liefern die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Das ^1H -NMR-Spektrum weist vier Signale im Bereich aliphatischer Protonen auf, und zwar drei Singulets bei $\delta^1\text{H} = 3.67$, 1.48 und 1.43 (Integral 2:3:6), sowie ein Triplett bei $\delta^1\text{H} = 1.24$. Die beiden Singulets bei $\delta^1\text{H} = 1.48$ und 1.43 müssen den tmp-Methylenprotonen H6/H7 (12 H) und den tmp-Ringprotonen H2/H3/H4 (6 H) zugeordnet werden, das Signal bei $\delta^1\text{H} = 3.67$ den Methylenprotonen des Glykols. Diese unerwartete Äquivalenz der tmp-Ringprotonen, sowie der Glykol-methylenprotonen (in 3.6 sind die Protonen der Glykolgruppe zu einem Multiplett aufgespalten) und die auffallend geringe Halbhöhenbreite des ^{11}B -NMR-Signals (90 Hz statt 315 Hz in 3.6) deuten auf eine hohe Symmetrie der entstandenen Verbindung hin. Diese Symmetriezunahme wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Im Gegensatz zur Verbindung 3.6, in der alle tmp-Kohlenstoffatome eine unterschiedliche chemische Umgebung aufweisen, tritt für die C-Atome C1/C5, C2/C4 sowie C6/C6'/C7/C7' jeweils nur ein einziges Signal auf. Ebenfalls magnetisch äquivalent sind, genau wie im ^1H -NMR-Spektrum, die Methylenkohlenstoffatome des Glykolrests. Zusätzlich treten zwei Signale bei $\delta^{13}\text{C} = 54.2$ und 30.2 auf, die durch Kopplung in Triplets aufgespalten sind, die Werte der Kopplungskonstanten betragen dabei 6 bis 7 Hz.

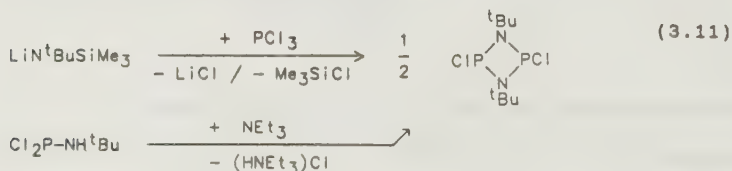
Diese Ergebnisse lassen sich nur unter der Annahme erklären, daß die ursprünglichen siebengliedrigen Ringe in einer Retrocyclisierung nach Gl. (3.10) in ein Gemisch aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan 3.13 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 3.14 übergehen.



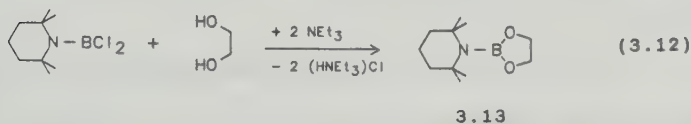
Damit wäre diese Zersetzungsreaktion identisch mit dem Hauptfragmentierungsweg im Massenspektrum.

Die beobachteten Triplets in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren entsprechen dann den Protonen bzw. Kohlenstoffatomen der tert.-Butylgruppe, deren Signale durch die Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphorkernen aufgespalten werden.

1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 3.14 ist literaturbekannt und wurde erstmals von O.J. Scherer und P. Klusmann nach Gl. (3.11) dargestellt⁶⁹⁾. Die oben genannten NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur für 3.14 angegebenen weitgehend überein⁷⁰⁾.

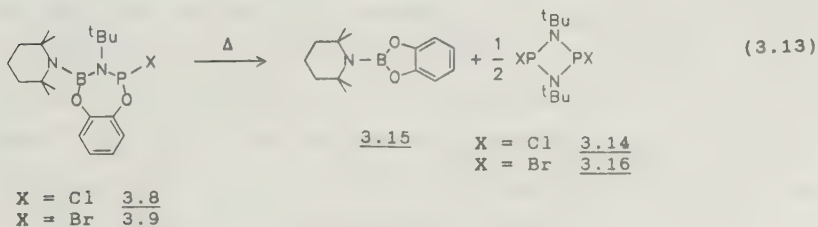


Zur weiteren Überprüfung wurde 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan 3.13 auf unabhängigem Weg durch Alkoholyse von Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran synthetisiert.



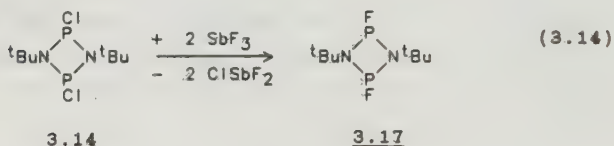
Die NMR-spektroskopischen Daten des so dargestellten Produkts 3.13 waren mit der nach Gl. (3.10) erhaltenen Verbindung identisch.

Analoges gilt für die Benzo-substituierten Verbindungen 3.8 und 3.9. Nach Gl. (3.13) erhält man bei der Thermolyse Gemische aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 3.14 bzw. 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dibrom-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 3.16.



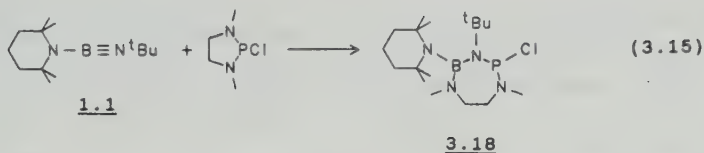
Die beiden Fluor-Derivate 3.5 und 3.7 unterliegen diesem Zersetzungsschritt bei 150°C nicht. Vielmehr erfolgt bei höherer Temperatur nach den NMR-spektroskopischen Daten eine unspezifische Zersetzung.

1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-difluor-1,3,2,4-diazadipphosphetidin 3.17 ist ebenfalls in der Literatur beschrieben⁷¹⁾. Es ist jedoch nur über eine Umhalogenierung aus dem entsprechenden Chlorderivat mit SbF₃ erhältlich.



3.1.4 Umsetzung mit 2-Halogen-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidinen

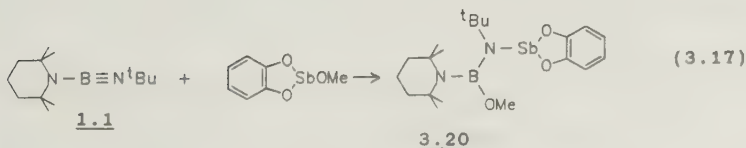
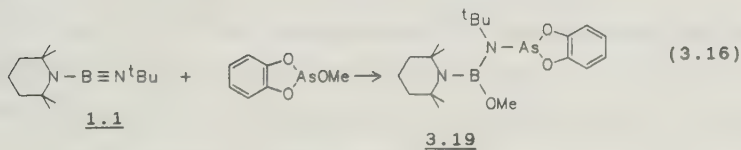
Von den beiden stickstoffhaltigen Heterocyclen 2-Fluor- bzw. 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin reagiert das Fluor-Derivat bei RT nicht mit tmpB=N^tBu. Beim Erwärmen unter Rückfluß in Hexan erfolgt nach den NMR-spektroskopischen Daten eine unspezifische Reaktion. Beim Chlorderivat läßt sich ¹¹B- und ³¹P-NMR-spektroskopisch eine Insertion in die BN-Dreifachbindung nachweisen. Die ¹¹B- und ³¹P-NMR-Verschiebungen mit δ¹¹B = 27.2 und δ³¹P = 171 sprechen für das Vorliegen eines siebengliedrigen Rings, jedoch konnte 3.18 nicht ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch rein erhalten werden.



3.2 Umsetzung von tmpB=N^tBu mit cyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

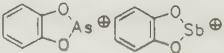
Nach dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der 2-Methoxy- und der 2-Halogen-1,3,2-dioxaphospholane gegenüber tmpB=N^tBu wurden Umsetzungen der entsprechenden Arsen- und Antimonderivate in die Untersuchungen einbezogen.

Bei der Reaktion von 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsolan bzw. -stibolan mit tmpB=N^tBu erhält man, genauso wie beim entsprechenden Phosphorheterocyclus, die N-substituierten Bis(amino)methoxy-borane 3.19 bzw. 3.20.

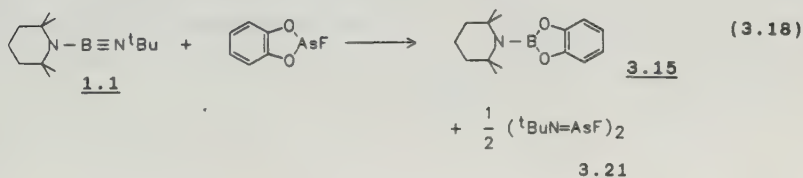


Unerwartet ist die hohe Reaktivität der Antimonverbindung, denn im Kristall liegt nach der Röntgenstrukturanalyse eine kettenförmige Anordnung der Moleküle vor⁷²⁾. Das Antimon tritt, unter Erhöhung seiner Koordinationszahl auf 5, zusätzlich mit je einem Sauerstoffatom zweier verschiedener Nachbarmoleküle in Wechselwirkung, wodurch die kettenförmige Anordnung mit alternierender (O-endocyclisch, O-exocyclisch) Verknüpfung der Kettenglieder entsteht, die parallel zur Zellachse a verläuft. Diese Kettenstruktur muß zunächst - unter heterogenen Reaktionsbedingungen - aufgelöst werden. Offensichtlich wird die Reaktion durch die Bildung der Bor-Sauerstoff-Bindung thermodynamisch begünstigt.

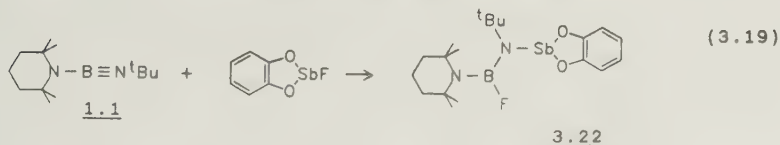
Die Verbindungen 3.19 und 3.20 haben damit eine Konstitution wie 3.2, nur ist das Phosphoratom durch Arsen bzw. Antimon substituiert. Diese strukturelle Ähnlichkeit zeigt sich auch in den NMR-spektroskopischen Daten. Für die aromatischen C-Atome treten z.B. wie in 3.2 jeweils nur drei Signale auf. Für die Protonen und Kohlenstoffatome der tmp-Methylgruppen findet man in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren jeweils zwei Signale; es liegt also gehinderte Rotation des tmp-Rings um die entsprechende BN-Bindung vor. Im Vergleich zu 3.2 und zu den acyclischen Derivaten tmpB(OMe)-N^tBu-As(OMe)₂ 1.11 bzw. tmpB(OMe)-N^tBu-Sb(OMe)₂ 1.14 weisen die spektroskopischen Daten von 3.19 und 3.20 keine signifikanten Abweichungen auf.

In den 70eV-Massenspektren findet man neben den Molekülpeaks und den davon abgeleiteten Fragmenten (z.B. M - CH₃) die cyclischen zweifachkoordinierten Arsen- bzw. Antimonkationen  bei m/e = 183 bzw. 229 (¹²¹Sb).

Bei der Umsetzung von 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ bei RT läßt sich anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 nachweisen. Für das erwartete zweite Reaktionsprodukt, tert.-Butylimino(fluor)arsan 3.21, ergeben sich keine Hinweise. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der erhaltenen, bei RT zerfließlichen Substanz weist neben dem Hauptsignal bei $\delta^{19}\text{F} = -32.4$ (ca. 50 %) fünf weitere Signale vergleichbarer Intensität auf. Im 70eV-Massenspektrum tritt außer 3.15 und den davon abgeleiteten Fragmenten keine weitere flüchtige Verbindung auf.



Setzt man 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibolan mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan bei RT unter heterogenen Reaktionsbedingungen um, so isoliert man als Reaktionsprodukt 3.22, einen farblosen Feststoff.



Die Struktur von 3.22 als N-funktionelles Bis(amino)fluorboran, wird durch die NMR-spektroskopischen Daten belegt. Diese unterscheiden sich kaum von der Verbindungen 3.19 und 3.20. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten z.B. wie bei 3.19 und 3.20 für die sechs aromatischen C-Atome wieder nur drei Signale auf, auch im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Multipletts für die aromatischen Protonen die typische Symmetrie eines AA'BB'-Spinsystems. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 3.22 weist ein breites Signal bei $\delta^{19}\text{F}(\text{CDCl}_3) = -92.6$ auf. Eine ($^{11}\text{B}^{19}\text{F}$)-Kopplung ist im ^{11}B -NMR-Spektrum nicht zu erkennen, jedoch ist das Signal deutlich verbreitert.

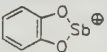
Analog zu 3.19 und 3.20 tritt im 70eV-Massenspektrum neben dem Molekülpeak unter anderem auch das Kation  auf.

Tabelle 24:

¹¹B- und ¹H-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.19, 3.20 und 3.22 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 1 = C₆D₆, 2 = CDCl₃)

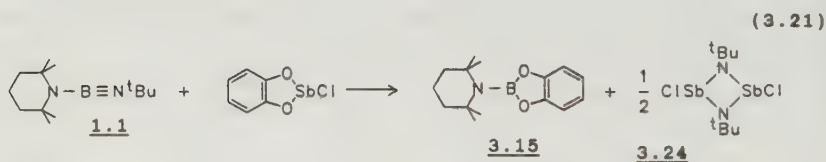
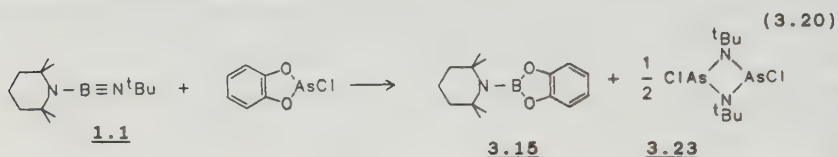
Add. von	Nr.	^δ ¹ H				CMe ₃	Phenyl-H	Sonst. LM
		^δ ¹¹ B	h 1/2	H ₂ ,3,4	H ₆ ,7 H _{6'} ,7'			
	<u>3.19</u>	28.1	320	1.35	1.27 1.14	1.41	6.80	3.35 1
	<u>3.20</u>	26.4	340	1.60	1.36 1.36	1.36	6.70	3.70 2
	<u>3.22</u>	25.6	330	1.40	1.22 1.20	1.53	6.75	---- 2

Tabelle 25:

¹³C-NMR-Daten der Insertionsverbindungen 3.19, 3.20 und 3.22 (in ppm; LM: 1 = C₆D₆, 2 = CDCl₃)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CMe ₃	CMe ₃	Phenyl-C	Sonst. LM
	<u>3.19</u>	52.3	39.2	32.0 31.0	18.6	58.8	32.0	150.7 120.9 113.8	52.1 1
	<u>3.20</u>	53.0	39.5	33.0 28.9	18.1	55.7	33.0	152.1 118.8 115.0	51.3 2
	<u>3.22</u>	55.1	39.2	32.6 28.4	17.3	54.1	32.6	151.8 119.2 115.2	---- 2

Die beiden Chlorderivate 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan bzw. -stibolan reagieren mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ bei RT in Hexan zu farblosen Festsubstanzen, die sich als Gemische (ca. 1:1) aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin 3.23 bzw. -di-stibetidin 3.24 erweisen.



Dieser Reaktionsverlauf legt den Schluß nahe, daß zunächst, genauso wie bei den Phosphorderivaten, ein siebengliedriger Ring als Zwischenstufe durchlaufen wird. Im Gegensatz zu den Verbindungen 3.5 - 3.10 bleibt die Reaktion aber im vorliegenden Fall nicht auf dieser Stufe stehen, sondern es findet bereits bei RT eine Cycloreversion unter Bildung der beiden Heterocyclen 3.15 und 3.23 bzw. 3.24 statt.

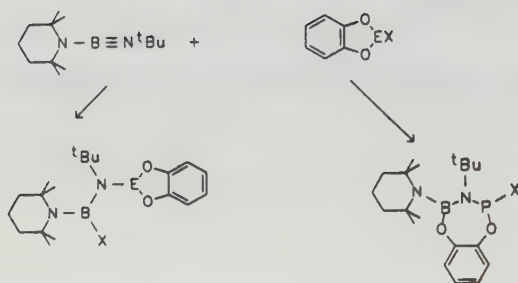
Die Konstitution von 3.15 und 3.23 bzw. 3.24 lassen sich NMR-spektroskopisch belegen. Die Signallagen in den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind identisch mit denen des in den Versuchen 3.15 und 3.16 erhaltenen 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-

benzodioxaborolans. Die beiden zusätzlichen Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stammen von den Protonen bzw. Kohlenstoffatomen der tert.-Butylgruppe.

In den 70eV-Massenspektren treten jeweils die Molekülpeaks für 3.15 und 3.23 bzw. 3.24 bei $m/e = 259$ und $m/e = 362$ bzw. 454 (bezogen auf ^{11}B , ^{35}Cl , ^{121}Sb), sowie davon abgeleitete Fragmente (z.B. $\text{M} - \text{CH}_3$, $\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_8$ bzw. $\text{M} - \text{CH}_3$, $\text{M} - \text{Cl}$ oder $\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_4\text{H}_8$) auf.

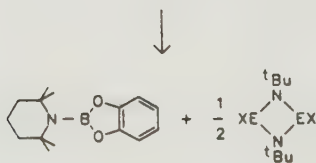
1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin ist literaturbekannt⁷³⁾⁻⁷⁵⁾. Es wird durch die Umsetzung von AsCl_3 mit $^t\text{BuNH}_2$ oder $\text{LiN}^t\text{BuSiMe}_3$ erhalten. Analog konnten O.J. Scherer und N. Kuhn⁷⁶⁾ das 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor- sowie das 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dibrom-1,3,2,4-diazadistibetidin durch die Reaktion von Lithium-trimethylsilyl-tert.-butylamid mit Antimontrichlorid bzw. -tribromid darstellen.

Nach diesen Ergebnissen reagiert $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit cyclischen Verbindungen des Typs , abhängig vom Element E und vom Substituenten X, entweder unter Insertion der BN-Dreifachbindung in die Element-Sauerstoff- oder in die Element-X-Bindung. Die im ersten Fall entstehenden siebengliedrigen Ringe können darüber hinaus unter Cycloreversion zu 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan und halogensubstituierten Element-Stickstoff-Vierringen weiterreagieren.



E	P	P	As	Sb	Sb
X	OMe	NMe ₂	OMe	OMe	F

E	P	P	P	P
X	F	Cl	Br	Me

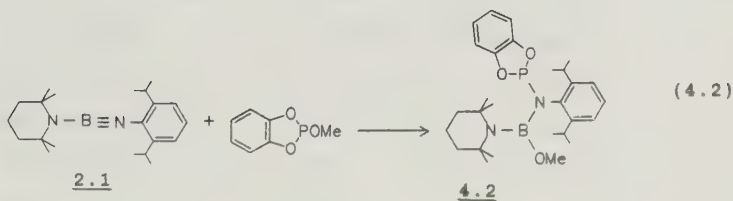
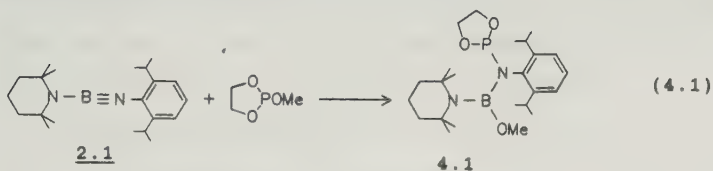


E	P	P	As	Sb
X	Cl	Br	Cl	Cl

4 Umsetzung von (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit cyclischen Phosphor(III)-, Arsen-(III)- und Antimon(III)-verbindungen

4.1 Umsetzung von tmpB≡NAr_{yl} mit cyclischen Phosphor(III)-verbindungen

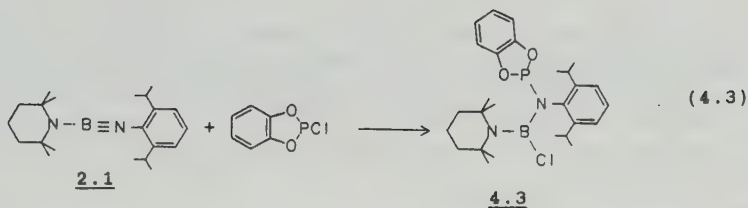
Setzt man die cyclischen Verbindungen 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan bzw. 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphospholan mit tmpB≡NAr_{yl} bei RT in Hexan um, so lassen sich trotz der sterischen Behinderung durch die sperrigere 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe die N-funktionellen Bis(amino)alkoxyborane 4.1 und 4.2 als farblose Festsubstanzen isolieren.



In diesem Fall zeigt sich ebenso wie bei der Umsetzung mit tmpB≡N^tBu die erhöhte Reaktivität der cyclischen Verbindungen im Vergleich zum acyclischen Trimethoxyphosphan gegenüber der BN-

Dreifachbindung. Die Verbindungen 4.1 und 4.2 entsprechen ihrer Struktur nach denen der N-tert.-butyl-substituierten Verbindungen 3.1 und 3.2. Während sich die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten von 4.1/4.2 im Vergleich zu 3.1/3.2 nur geringfügig unterscheiden, sind die ^{31}P -NMR-Signale um etwa 20 - 30 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies dürfte auf den elektronischen Effekt des aromatischen Rings zurückzuführen sein. Die Substitution der tert.-Butylgruppe gegen den 2,6-Diisopropylphenylrest ist ebenfalls in den Protonenspektren erkennbar. Die Signallagen der exocyclischen Methoxygruppe liegen um etwa 0.2 - 0.6 ppm bei höherem Feld, die der Methylen- bzw. Brenzkatechinprotonen um jeweils ca. 0.3 ppm. Demgegenüber weisen die ^{13}C -NMR-Daten keine auffälligen Abweichungen auf.

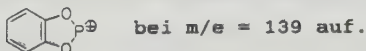
Wird eine Lösung von $\text{tmpB}\equiv\text{NArYl}$ in Pentan mit der äquimolaren Menge 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphospholan bei RT gerührt, so lassen sich in der Reaktionslösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch zunächst drei verschiedene Verbindungen mit $\delta^{11}\text{B} = 36.5$ (80 %), 30.3 (5 %) und 25.2 (15 %) nachweisen. Die ersten beiden $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte deuten auf ein ClBN_2^- , die dritte auf ein OBN_2 -Strukturelement hin. Aus der Reaktionslösung kann das Hauptprodukt durch Kristallisation abgetrennt und in 60 proz. Ausbeute als farblose Festsubstanz isoliert werden. Nach seinen spektroskopischen Daten handelt es sich ausschließlich um das N-phosphorylierte Bis(amino)chlorboran 4.3. Die in der Reaktionslösung verbliebenen Nebenprodukte sind nicht näher charakterisiert worden.



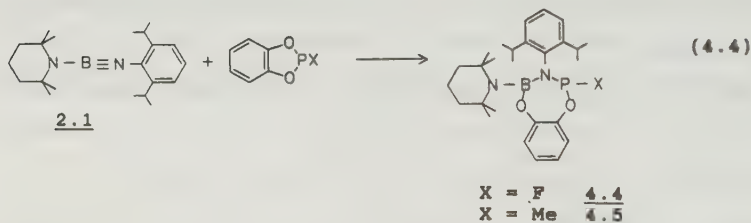
Das Reaktionsverhalten von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ gegenüber 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphospholan weicht damit im Vergleich zu $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ erheblich ab. Offensichtlich wird durch den sterischen Anspruch der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe die Ausbildung des siebengliedrigen Rings erschwert.

Die Struktur von 4.3 läßt sich durch die NMR-spektroskopischen Daten belegen. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung mit $\delta^{11}\text{B} = 38.1$ ähnelt der des Insertionsprodukts von PCl_3 in $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ 2.2 mit $\delta^{11}\text{B} = 37.3$. Das ^{31}P -NMR-Signal liegt bei $\delta^{31}\text{P} = 143$. Es entspricht damit der Methoxy-Verbindung 4.2 mit $\delta^{31}\text{P} = 147$ und unterscheidet sich deutlich von dem siebengliedrigen Ring 3.8 mit $\delta^{31}\text{P} = 187$. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 4.3 tritt für die beiden Isopropylgruppen, im Gegensatz zum Methoxy-Derivat 4.2, nur ein Dublett auf. Dies könnte auf eine stärkere Rotationshinderung der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe durch die Methoxygruppe hinweisen, jedoch lassen sich in den ^{13}C -NMR-Spektren von 4.3, ebenso wie in 4.2, jeweils zwei verschiedene Signale eindeutig den primären C-Atomen der Isopropylgruppen zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten typischerweise nur drei Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome auf und im ^1H -NMR-Spektrum weisen die Signalmultiplikette der aromatischen Protonen, ebenso wie in 4.2, die typische Symmetrie

des AA'BB'-Spinsystems auf. Im 70eV-Massenspektrum tritt neben dem Molekülpeak und davon abgeleiteten Fragmente (z.B. M-15), genauso wie in 4.2, das zweifachkoordinierte Phosphorkation

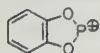


Die Umsetzung von 2-Fluor- bzw. 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan mit $\text{tmpB} \equiv \text{NAr}^{\text{yl}}$ liefert dagegen die den Verbindungen 3.7 und 3.10 entsprechenden siebengliedrigen Ringe 4.4 und 4.5.



Diese Strukturvorschläge werden aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet. In den ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindung 4.4 tritt jeweils die ($^{31}\text{P}^{19}\text{F}$)-Kopplung mit $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1166 \text{ Hz}$ auf. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 4.5 spalten die Signale der direkt an den Phosphor gebundenen Methylgruppe durch $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ - bzw. $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung jeweils in ein Dublett auf. Die $J(\text{PC})$ -Kopplung beträgt dabei 33 Hz und ist damit um 10 Hz größer als in der entsprechenden N-tert.-butylsubstituierten Verbindung 3.10, wobei die $J(\text{PH})$ -Kopplungen mit jeweils 6.1 Hz identisch sind. Die ^{31}P -NMR-Signale finden sich bei $\delta^{31}\text{P} = 137$ bzw. 133. Sie sind damit im Vergleich zu 3.7 bzw. 3.10 um 36

bzw. 33 ppm zu höherem Feld verschoben. Der $\delta^{19}\text{F}$ -Wert der Verbindung 4.4 weicht mit -76.6 ppm nur geringfügig von dem der Verbindung 3.7 mit $\delta^{19}\text{F} = -71.3$ ab. In den ^{13}C -NMR-Spektren von 4.4 und 4.5 lassen sich, genauso wie in 3.7 und 3.10, jeweils sechs Signale den aromatischen Kohlenstoffatomen des Benzodioxaphospholan-Rings zuordnen. Für die C-Atome des tmp-Rings beobachtet man anscheinend wegen zu geringen Auflösung, teilweise nur noch ein Signal, so daß sich die an sich nicht äquivalenten C1/C5-, C2/C4- und C6/6'/7/7'-Kohlenstoffatome nicht mehr unterscheiden lassen. Im 70eV-Massenspektrum ist wie in den analogen Verbindungen 3.5 - 3.10 das Ammoniumkation mit $m/e = 244$ der Basispeak, dagegen läßt sich, der unterschiedlichen Struktur der Verbindungen 4.2/4.3 und 4.4/4.5 entsprechend, das Phosphorkation



nicht nachweisen.

Tabelle 26:

^{11}B -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 4.1 - 4.5
(in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{19}\text{F}$	LM
	<u>4.1</u>	28.0	360	142	---	1
	<u>4.2</u>	28.0	400	147	---	1
	<u>4.3</u>	38.1	475	143	---	1
	<u>4.4</u>	27.2	400	137 ^{a)}	-76.6 ^{a)}	1
	<u>4.5</u>	26.6	375	133	---	1

a) Dublett, $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1166 \text{ Hz}$

Tabelle 27:

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Insertionsverbindungen 4.1 - 4.5 (in ppm, LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	H2,3,4	H6,7 H6',7'	CHMe ₂	CHMe ₂	Phenyl	X	Sonst.	LM
	<u>4.1</u>	1.40	1.59 1.34	3.57 ^{a)}	1.39 ^{b)} 1.15	7.10	3.20	2.90	1
	<u>4.2</u>	1.40	1.55 1.34	3.48 ^{a)}	1.37 ^{b)} 1.06	6.85	3.16	6.50	1
	<u>4.3</u>	1.50	1.60 1.45	3.37 ^{a)}	1.26 ^{b)}	6.91	---	6.50	1
	<u>4.4</u>	1.40	1.27 (breit)	3.66 ^{a)} 3.12	1.16 ^{b)} 1.14	7.15	---	6.95	1
	<u>4.5</u>	1.40	1.68 1.55	3.20 ^{a)}	1.21 ^{b)} 1.10	7.10	1.40 ^{c)}	6.80	1

a) Septett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ b) Dublett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$

c) PMe, Dublett, $^2\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.3 \text{ Hz}$

Tabelle 28:

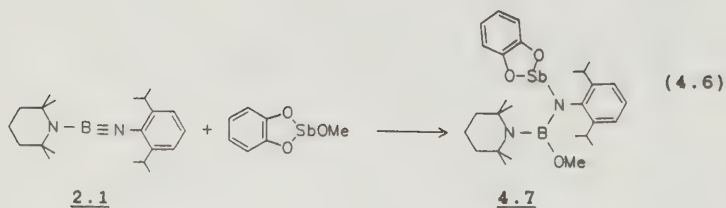
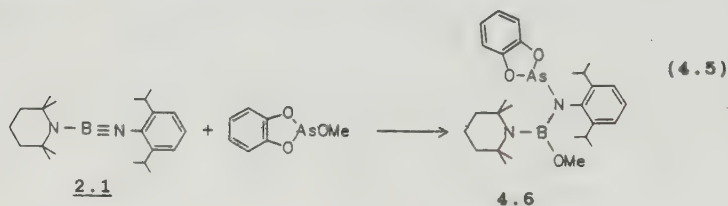
^{13}C -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 4.1 - 4.5 (in ppm; in Klammern Werte der Kopplungskonstanten $n_{\text{J}}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ in Hz; LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CHMe_2	CHMe_2	Phenyl	X	Sonst.	LM
	<u>4.1</u>	51.5	39.8 39.7	32.1 29.1	19.2	30.6 30.4	26.2 23.4	146.7(i-C) 137.0(o-C) 126.6(p-C) 123.7(m-C)	51.6	64.4 (9.4)	1
	<u>4.2</u>	51.7	39.7 39.6	32.1 29.3	19.0	30.7 30.6	26.5 23.0	145.7(i-C) 134.2(o-C) 127.0(p-C) 123.4(m-C)	51.8	147.1(8.3) 121.4 111.8	1
	<u>4.3</u>	53.1	39.4	33.9 33.8 28.5 28.4	18.6	29.2	26.2 23.6	145.8(i-C) 135.0(o-C) 127.2(p-C) 124.1(m-C)	---	146.7(7.2) 122.0 112.2	1
	<u>4.4</u>	53.9	37.1	33.6 29.4	15.7	29.8 (10.4) 27.1 (9.7)	24.5 22.8	145.6(i-C) 136.0(o-C) 127.8(p-C) 123.7(m-C)	---	148.0 147.4 125.9 124.9 124.4 122.7	1
	<u>4.5</u>	53.9	36.9 34.4	29.4 28.4 28.4 26.0	15.0	30.4 (12.4) 27.2 (13.4)	24.7 23.3	145.0(i-C) 143.7(o-C) 127.8(p-C) 123.7(m-C)	16.7 (33)	146.0(6.2) 144.7 126.7 125.8 124.1 122.7	1

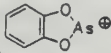
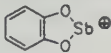
Die Signale der aromatischen C-Atome sind teilweise zusätzlich durch $(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ - und $(^{19}\text{F}^{13}\text{C})$ -Kopplungen aufgespalten. Die Werte der Kopplungskonstanten betragen dabei 0 - ca. 12 Hz.

4.2 Umsetzung von tmpB=NAr₁l mit cyclischen Arsen(III)- und Antimon(III)-verbindungen

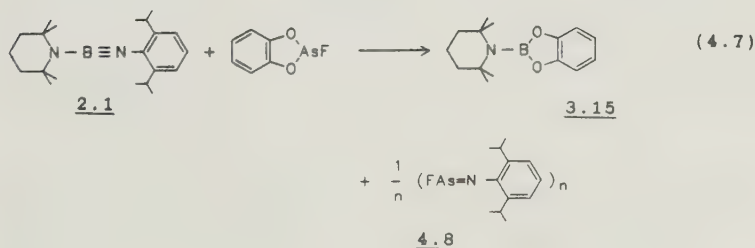
Durch die Reaktion von 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsolan bzw. -stibolan mit tmpB=NAr₁l entstehen die zur Verbindung 4.2 analogen Arsen- und Antimonverbindungen 4.6 und 4.7.



Die NMR-spektroskopischen Daten von 4.6 und 4.7 zeigen im Vergleich zur Phosphor-substituierten Verbindung 4.2 und auch zu den Insertionsprodukten des acyclischen Trimethoxyarsans bzw. Trimethoxystibans mit tmpB=NAr₁l, 2.10 bzw. 2.15, keine auffälligen Abweichungen.

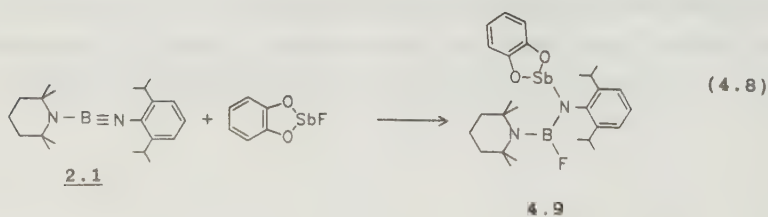
Die Verschiebungen der exocyclischen Methoxygruppe im ^1H -NMR-Spektrum liegen, ähnlich wie bei den Verbindungen 3.2/4.2, bei 4.6 und 4.7 ebenfalls um bis zu 0.6 ppm bei höherem Feld als in den N-tert.-butylsubstituierten Derivaten 3.19 und 3.20. In den 70eV-Massenspektren treten unter anderem die Kationen  bzw.  bei $m/e = 183$ bzw. 229 (bezogen auf ^{121}Sb) auf.

Völlig unterschiedlich verlaufen die Umsetzungen der beiden Fluorderivate mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1$. Werden äquimolare Mengen von 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan und $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1$ in Hexan miteinander gerührt, färbt sich die Reaktionslösung sofort tiefviolett. Diese Reaktionslösung enthält nach den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15. Als zweites Reaktionsprodukt sollte dann das (2,6-Diisopropylphenylimino)fluorarsan bzw. das entsprechende Dimere 4.8 entstehen. 4.8 kann jedoch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

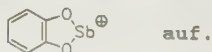


Durch die Verwendung sperriger Substituenten ist die Synthese und röntgenstrukturelle Charakterisierung des ersten bei RT monomeren Amino(imino)arsans ArN=As-NHAr ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-tert.-butylphenyl}$) 1986 gelungen⁷⁷⁾. ArN=As-NHAr kristallisiert in dunkelroten Nadeln. Die violette Farbe der Reaktionslösung bei der Umsetzung von 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}$ könnte daher auf das Vorliegen eines Diisopropylphenylimino(fluor)arsans 4.8 hinweisen.

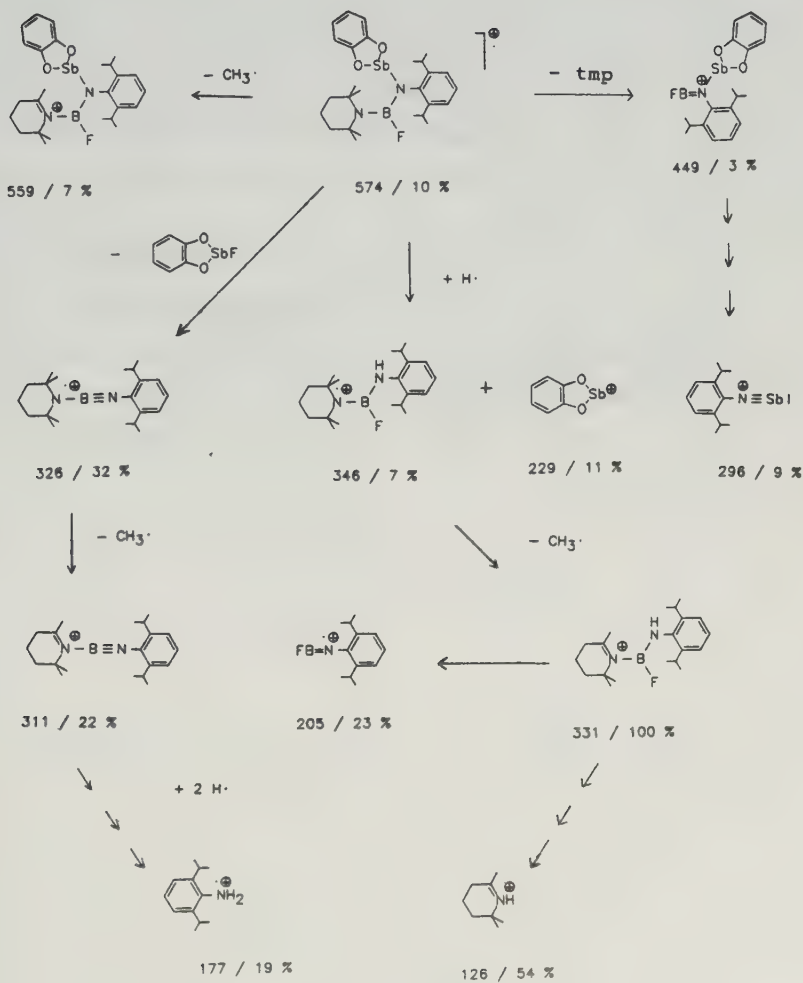
Die Umsetzung von 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibolan liefert dagegen mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}$ unter heterogenen Reaktionsbedingungen das Insertionsprodukt 4.9.



Diese Konstitution wird am deutlichsten durch das 70eV-Massenspektrum belegt (vgl. Schema S. 87). Neben dem Molekülpeak bei $m/e = 574$ und dem Fragment ($M - 15$) tritt als Basispeak das Ammoniumkation ($\text{tmpB(F)-NHAr} - 15$) bei $m/e = 331$, als zweites Bruchstück des Moleküls das zweifachkoordinierte Antimonkation

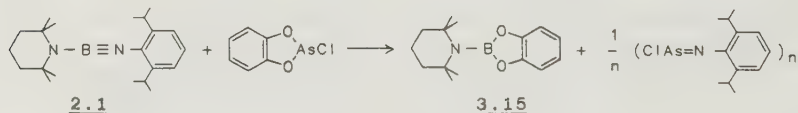


Fragmentierung von 4.9 im 70eV-Massenspektrum (alle Angaben sind auf ^{121}Sb bezogen):

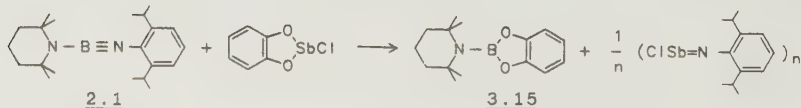


Die NMR-spektroskopischen Daten von 4.9 zeigen im Vergleich zu den isostrukturellen Verbindungen 4.6 und 4.7 keine signifikanten Abweichungen. Sie unterscheiden sich aber deutlich von denen der Insertionsverbindung 4.4. So treten z.B. wiederum nur drei Signale für die sechs aromatischen C-Atome des Brenzkatechin-Rings auf. Ähnlich wie mit 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan verlaufen auch die Reaktionen von 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan und 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibolan mit $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$. Die in diesen Fällen isolierten dunkelbraunen Öle enthalten hauptsächlich 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15. Ein dem 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin bzw. -stibeditin entsprechendes 2,6-Diisopropylphenyl-substituiertes Derivat ließ sich in beiden Umsetzungen NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

(4.9)



(4.10)



In der Literatur ist 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiarsetidin beschrieben, das entsprechende Anilin-substituierte Derivat (MeAsNPh) liegt dagegen oligomer vor⁷⁸). Eigene Versuche zur unabhängigen Synthese der 2,6-Diisopropylphenylimino(halogen)arsane bzw. -stibane sind im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

Tabelle 29:

^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 4.6, 4.7 und 4.9 (in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	$\delta^1\text{H}$	H _{6,7} H _{6',7'}	CHMe_2	CHMe_2	Phenyl-H	Sonst.	LM
	<u>4.6</u>	26.3	350	1.30	1.85 1.49	3.20 ^{a)}	1.04 ^{b)} 0.94	6.52(3H) 6.90(4H)	3.17	2
	<u>4.7</u>	25.3	390	1.30	1.63 (breit)	3.25 ^{a)}	1.11 ^{b)} 0.80	6.50(3H) 7.00(4H)	3.08	2
	<u>4.9</u>	25.5	480	1.30	1.62 (breit)	3.02 ^{a)}	1.07 ^{b)} 0.64	6.55(3H) 7.00(4H)	-----	2

a) Dublett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ b) Septett, $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$

Tabelle 30:

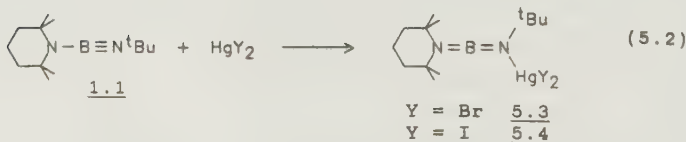
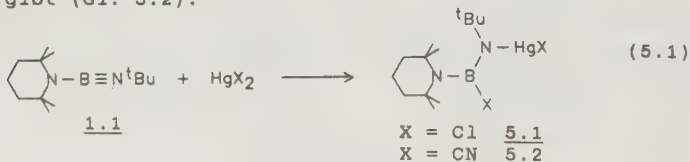
^{13}C -NMR-Daten der Insertionsverbindungen 4.6, 4.7 und 4.9 (in ppm; LM: 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	CHMe_2	CHMe_2	Phenyl-C (2,6-Diisopropylani- lin)	Phenyl-C (Brenzka- technin)	R	LM
	<u>4.6</u>	52.9	38.8	32.2 29.9	18.3	28.8	25.3 23.3	145.7(i-C) 136.8(o-C) 126.0(p-C) 122.9(m-C)	149.8 119.9 112.8	51.9	2
	<u>4.7</u>	55.4	38.2	33.0 29.1	17.8	28.4	24.6 23.7	145.1(i-C) 138.4(o-C) 125.3(p-C) 123.0(m-C)	152.2 119.0 115.2	51.9	2
	<u>4.9</u>	54.3	39.2	33.0 29.0	17.7	29.0	25.7 23.1	144.7(i-C) 135.5(o-C) 125.7(p-C) 123.1(m-C)	151.7 119.7 115.5	-----	2

5 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Quecksilber(II)-halogeniden

Die Umsetzungen von Elementhalogeniden der V. Hauptgruppe mit den Amino(imino)boranen $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^t\text{yl}$ führte zu N-funktionellen Bis(amino)boranen (Kapitel 1 und 3). In diesem Kapitel werden die Reaktionen von Quecksilber(II)-halogeniden mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ untersucht. Die Affinität des Stickstoffs zum Quecksilber sollte dabei, wie das Beispiel der Millon-Base $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}$ bzw. deren Chlorid $(\text{Hg}_2\text{N})\text{Cl}$ zeigt, ausreichend sein, um einen nukleophilen Angriff des Iminostickstoffs am Quecksilber einzuleiten.

Die Reaktion von HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ liefert gemäß Gl. (5.1) Insertionsprodukte vom Typ A, während die Umsetzung von HgBr_2 und HgI_2 mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ Lewis-Säure-Base-Addukte vom Typ B ergibt (Gl. 5.2).



Die Addukte 5.3 und 5.4 sind in Diethylether, im Gegensatz zu den Insertionsverbindungen 5.1 und 5.2, nur sehr wenig löslich. In unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Benzol) sind die Verbindungen 5.1 - 5.4 unlöslich.

Ihre Strukturen lassen sich durch die spektroskopischen Daten belegen. In den Infrarotspektren weisen die beiden Lewis-Säure-Base-Addukte 5.3 und 5.4 zwei Banden ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotop) für die antisymmetrische BN-Valenzschwingung der Heteroalleneinheit $\text{N}=\text{B}=\text{N}$ bei $1820 - 1880 \text{ cm}^{-1}$ auf, während 5.1 und 5.2 in diesem Bereich bandenfrei sind.

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen und die Halbhöhenbreite der Addukte 5.3 und 5.4 entsprechen den Di(amino)boriniumionen⁷⁹⁾. Mit $\delta^{11}\text{B} = 29.5$ bzw. 27.2 sind die Borkerne in 5.3 und 5.4 allerdings um $4 - 6 \text{ ppm}$ besser abgeschirmt als die Addukte von AlX_3 und GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) an $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ ⁴⁵⁾. 5.1 und 5.2 zeigen in ihren ^{11}B -NMR-Spektren Werte wie sie Bis(amino)chlor- bzw. Bis(amino)cyanoborane entsprechen⁴⁸⁾.

Tabelle 31:

^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 5.1 - 5.4 (in ppm; Halbhöhenbreiten in Hz; LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h 1/2	$\delta^1\text{H}$		CMe_3	LM
				H2,3,4	H6.7 H6',7'		
HgCl_2	<u>5.1</u>	30.6	190	1.40	1.27 1.16	1.11	1
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	<u>5.2</u>	24.4	250	1.60	1.36 1.22	1.39	2
$\text{HgBr}_2^{\text{a)}$	<u>5.3</u>	29.5	650	1.60	1.51	1.46	2
$\text{HgI}_2^{\text{a)}$	<u>5.4</u>	27.2	650	1.60	1.48	1.45	2

a) Lewis-Säure-Base-Addukt

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Insertionsverbindungen 5.1 und 5.2 weisen für die Protonen H6/H7 und die Kohlenstoffatome C6/C7 zwei Signale auf. Dies ist ein Hinweis auf gehinderte Rotation des tmp-Rings um die entsprechende BN-Bindung. In den Lewis-Säure-Base-Addukten 5.3 und 5.4 zeigen die H6/H7-Protonen und C6/C7-Kohlenstoffatome dagegen jeweils nur ein Signal. Diese magnetische Äquivalenz der Methylgruppen am tmp ist unerwartet, denn durch das Heteroallengerüst sollte die freie Drehbarkeit der Bor-Stickstoff-Bindungen eingeschränkt sein. Diese gehinderte Rotation hätte dann jeweils zwei symmetrieäquivalente Methylgruppen C6/C6' und C7/C7' zur Folge. Bei den entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukten von AlCl_3 , AlBr_3 und GaCl_3 an $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ werden in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auch jeweils zwei Signale beobachtet⁴⁵⁾. Die Differenz der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der unterschiedlichen Methylgruppen ist dabei mit 1.2 bis 1.7 ppm vergleichsweise gering. So liegen z.B. bei den Insertionsverbindungen 5.1 und 5.2 die ^{13}C -NMR-Signale der Methylgruppen C6/C6' und C7/C7' um 8.3 bzw. 8.5 ppm voneinander getrennt. Die Äquivalenz der Methylgruppen in den Addukten 5.3 und 5.4 muß daher auf eine verhältnismäßig niedrige Rotationsbarriere zurückgeführt werden.

Die 70eV-Massenspektren stehen ebenfalls mit den unterschiedlichen Strukturen der erhaltenen Produkte im Einklang. In den Insertionsprodukten 5.1 und 5.2 tritt der Molekülpeak ($\text{tmpB(X)}-\text{N}^t\text{Bu-HgX}$) auf, während in den Addukten 5.3 und 5.4 die Kationen von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und HgY_2 getrennt fragmentieren.

Tabelle 32:

^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 5.1 - 5.4 (in ppm; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7 C6',7'	C3	<u>CMe</u> ₃	<u>CMe</u> ₃	LM
HgCl ₂	<u>5.1</u>	52.7	40.4	35.8 27.5	18.3	53.1	33.3	1
HgCl ₂	<u>5.1</u>	52.7	40.4	35.9 27.4	18.1	53.4	33.6	2
Hg(CN) ₂ ^{a)}	<u>5.2</u>	53.0	39.7	36.1 28.7	17.8	53.4	34.3	2
HgBr ₂ ^{b)}	<u>5.3</u>	54.7	37.3	32.0	17.0	56.3	34.4	2
HgI ₂ ^{b)}	<u>5.4</u>	54.1	37.7	32.2	17.1	55.1	34.7	2

a) Hg-CN: 139.6; B-CN: 125 breit

b) Lewis-Säure-Base-Addukt

Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ist auf die verschiedene Struktur der Quecksilber(II)-halogenide zurückzuführen. HgCl₂ und Hg(CN)₂ besitzen eine kovalente Struktur und bestehen aus linear gebauten, isolierten Cl-Hg-Cl bzw. NC-Hg-CN-Molekülen. Im HgI₂ liegen dagegen im Gitter HgI₄²⁻-Tetraeder vor. Im HgBr₂ sind isolierte, lineare Br-Hg-Br-Moleküle von vier weiteren Br⁻-Ionen umgeben, die das Hg²⁺-Ion zu einem verzerrten Oktaeder HgBr₆ ergänzen. Eine Wanderung des Halogenatoms vom Quecksilber zum Bor ist offensichtlich nur bei der kleineren, kovalent gebundenen Chlor- bzw. Cyanid-Gruppe möglich.

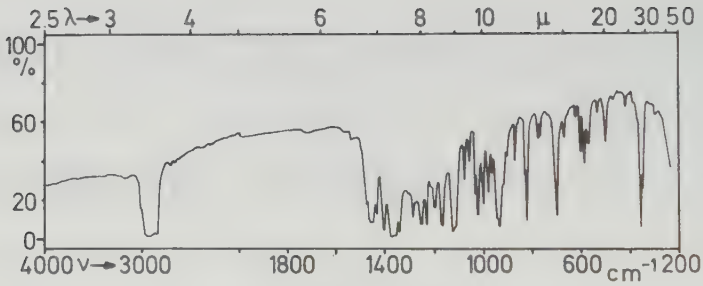


Abb. 5.1: IR-Spektrum von

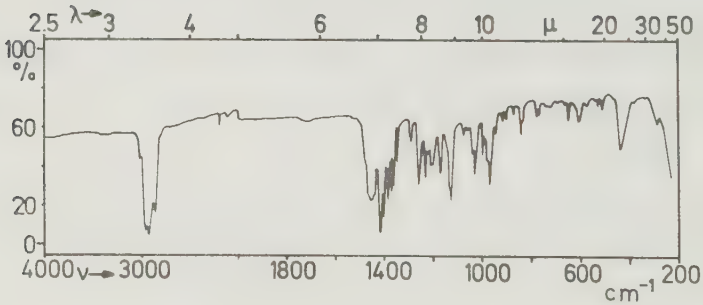
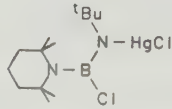
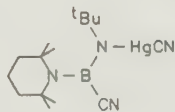


Abb. 5.2: IR-Spektrum von



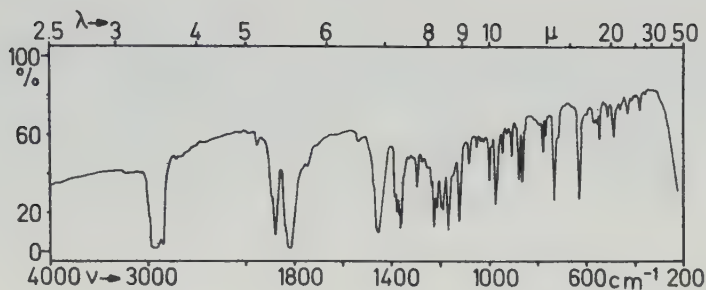


Abb. 5.3: IR-Spektrum von

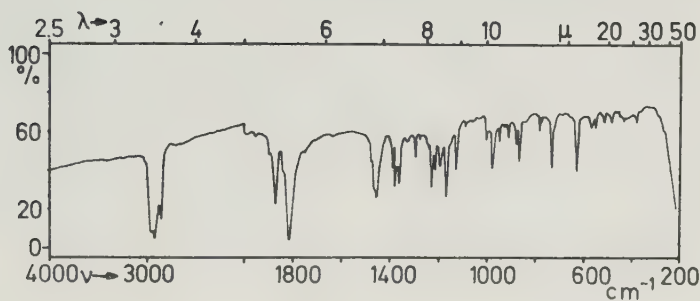
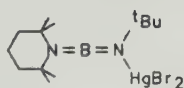
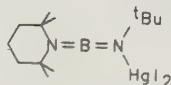


Abb. 5.4: IR-Spektrum von

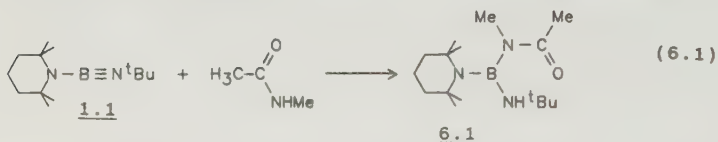


6 Weitere Umsetzungen mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1$

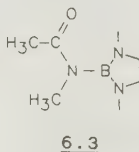
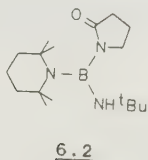
6.1 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Carbonsäureamiden und Anilinderivaten

6.1.1 Umsetzung mit N-Methyl-acetamid

Die Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit N-Methylacetamid liefert, ähnlich wie mit anderen protonenaktiven Verbindungen des Typs HX (z.B. X = OR, SR, NHR, NR_2)²⁶⁾, das Bis(amino)amidoboran 6.1.



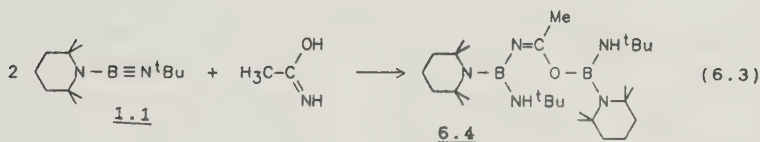
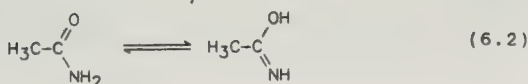
Es ähnelt damit dem Insertionsprodukt von 2-Pyrrolidon in die BN-Dreifachbindung 6.2 von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ ⁸⁰⁾ und dem von A. Meller und W. Maringgele⁸¹⁾ dargestellten N-(1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-N-methylacetamid 6.3.



Die spektroskopischen Daten (Tabellen 33 und 34) der erhaltenen Verbindung 6.1 stehen mit dieser Struktur im Einklang, sie weisen keine signifikanten Abweichungen von anderen bereits dargestellten Tris(amino)boranen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino- und tert.-Butylaminosubstituenten am Bor auf²⁶⁾⁵⁷⁾.

6.1.2 Umsetzung mit Acetamid

Im Gegensatz dazu reagiert das Acetamid in der tautomeren Form mit $\text{tmpB} \equiv \text{N}^t\text{Bu}$, und es kommt zu einer doppelten Insertion der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung in C=N- bzw. C-O-Bindung des Acetamids.



Die Struktur der Verbindung 6.4 lässt sich durch die spektroskopischen Daten belegen. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 27.2 stimmt nahezu mit dem des Insertionsprodukts von N-Methylacetamid 6.1 überein, jedoch weist die mit 350 Hz um 225 Hz größere Halbhöhenbreite auf zwei verschiedene Borkerne mit sehr ähnlicher chemischer Umgebung hin. Beim Vorliegen der Carbiminoxyform liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei 24 bis 25 ppm⁸²⁾. Das ^{13}C -NMR-Signal des Imino-Kohlenstoffatoms $-\text{N}=\text{C}$

ist mit $\delta^{13}\text{C} = 152.0$ im Vergleich zum Carbonyl-C-Atom der Verbindung 6.1 erwartungsgemäß um 20.7 ppm zu höherem Feld verschoben⁸³⁾. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren treten für alle Protonen und Kohlenstoffatome mit Ausnahme der Acetylgruppe und des C3-Kohlenstoffatoms am tmp jeweils zwei Signale gleicher Intensität auf, d.h. es lassen sich zwei magnetisch nicht äquivalente tmp- und tert.-Butylgruppen unterscheiden.

Dieser Reaktionsverlauf wird durch die Ergebnisse von G. Geisberger bestätigt⁸⁴⁾. $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ reagiert mit Harnstoff und bifunktionellen Aminosäuren des Typs $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{CO}_2\text{H}$ in ähnlicher Weise unter dreifacher bzw. doppelter Insertion der BN-Dreifachbindung in die C=N bzw. C-O-Bindung, ebenso reagiert Aceton mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ nur in der Enolform⁴⁶⁾.

6.1.3 Umsetzung mit 2-Trifluormethyl- und 3-Trifluormethylanilin

Bei der Reaktion von 2-Trifluormethyl- und 3-Trifluormethylanilin mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ entstehen die beiden asymmetrisch substituierten Tris(amino)borane 6.5 und 6.6 mit drei verschiedenen Aminogruppen. 3-Trifluormethylanilin und Anilin selbst setzen sich bereits in 1 h mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in verdünnter Hexanlösung bei RT zu den entsprechenden Tris(amino)boranen um. Beim ortho-substituierten Derivat wird dagegen die sterische Hinderung deutlich, denn nach 1 h liegt in der Reaktionslösung nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum noch etwa die Hälfte der Ausgangsverbindung vor. Erst nach 24 h ist ein vollständiger Umsatz erreicht.

Die ^{11}B -NMR-Signale von 6.5 und 6.6 unterscheiden sich mit $\delta^{11}\text{B} = 25.8$ bzw. 25.9 im nur geringfügig von dem bereits früher dargestellten $\text{tmpB}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{-NHPh}$ 6.7 mit $\delta^{11}\text{B} = 25.3^{41)}$. Sie liegen im Bereich für Tris(amino)borane⁴⁸⁾. Der Einfluß der Trifluormethylgruppe auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen ist somit gering. Wie aus den Tabellen 33 und 34 ersichtlich ist, stimmen die NMR-Daten der Verbindungen 6.5 und 6.6 fast mit denen des $\text{tmpB}(\text{NHPh})\text{-NH}^t\text{Bu}$ 6.7 überein. Bemerkenswert ist, daß in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die tmp-Methylkohlenstoffatome nur jeweils ein Signal auftritt. Offensichtlich ist der sterische Anspruch des Anilinosubstituenten noch so gering, daß es zu keiner Rotationshinderung um die BN-Bindung zum tmp-Ring kommt.

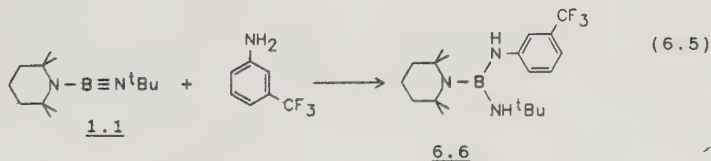
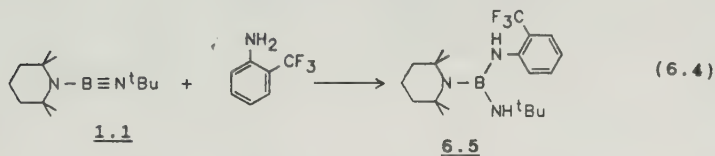


Tabelle 33:

 ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 6.1 und 6.4 - 6.7 (in ppm; Halbhöhenbreiten inHz; LM: 1 = C_6D_6)

Add. von	Nr.	$\delta^{11}\text{B}$	h	1/2	LM	$\delta^1\text{H}$		H6,7	CMe ₃	NH	Sonst.	LM
						H2,3,4						
$\text{H}_3\text{C-C(O)-NHMe}$	<u>6.1</u>	27.6	125	1	1	1.45		1.19	1.07	3.00	2.85 2.15	1
$\text{H}_3\text{C-C(O)-NH}_2^{41)}$	<u>6.4</u>	27.2	350	1	1	1.60		1.36 1.21	1.41 1.39	6.30 2.90	2.00	1
$\text{O-CF}_3\text{-Anilin}^a)$	<u>6.5</u>	25.8	240	1	1	1.50		1.22	1.20	5.60 3.00	8.70(1H) 7.40(2H) 6.70(1H)	1
$\text{m-CF}_3\text{-Anilin}^b)$	<u>6.6</u>	25.9	240	1	1	1.50		1.18	1.11	4.80 2.85	8.30(1H) 6.95(3H)	1
Anilin ⁴¹⁾	<u>6.7</u>	25.3	240	1	1	1.50		1.25	1.15	4.80 2.80	7.25	1

a) $\delta^{19}\text{F}(\text{C}_6\text{D}_6) = -64.8$ b) $\delta^{19}\text{F}(\text{C}_6\text{D}_6) = 66.3$

Tabelle 34:

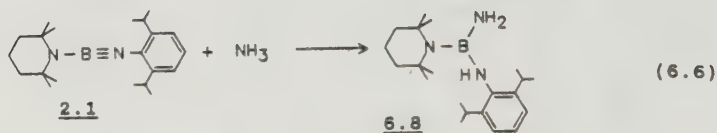
¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 6.1 und 6.4 - 6.7 (in ppm; LM: 1 = C₆D₆)

Add. von	Nr.	C1,5	C2,4	C6,7	C3	<u>CMe₃</u>	<u>CMe₃</u>	Sonst.	LM
H ₃ C-C(O)-NHMe	<u>6.1</u>	53.1	38.4	32.7	16.1	50.0	32.0	30.9 35.7 172.7	1
H ₃ C-C(O)-NH ⁴¹ ₂	<u>6.4</u>	51.7 51.0	39.4 39.2	33.0 32.4	19.2 17.0	49.1 48.5	32.7 31.6	26.0 152.0	1
o-CF ₃ -Anilin	<u>6.5</u>	51.9	40.1	32.2	19.1	48.1	30.4	145.1 132.0 126.4 121.4 118.6 110.0 126.1(CF ₃)	1
m-CF ₃ -Anilin ^{a)}	<u>6.6</u>	51.8	40.0	32.5	19.1	48.0	30.5	146.9 129.3 121.9 115.9 115.6	1
Anilin ⁴¹⁾	<u>6.7</u>	51.7	40.2	32.6	19.2	47.9	30.4	146.3 128.9 119.7 119.0	1

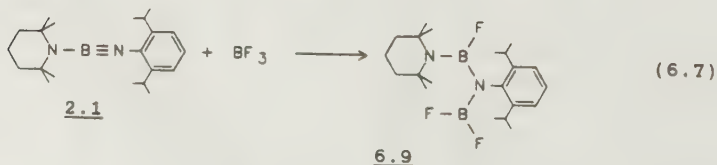
a) Die Signale für das CF₃- und das quartäre C-Atom C-CF₃ sind nicht erkennbar.

6.2 Umsetzung von tmpB≡NAr_{yl} mit Ammoniak und Bortrifluorid

Ammoniak addiert an die BN-Dreifachbindung von tmpB≡NAr_{yl}, genauso wie an das weniger sperrige tmpB≡N^tBu, unter Bildung eines Tris(amino)borans mit einer NH₂-Gruppe, einem primären und einem sekundären Amin als Substituenten. Es gleicht damit dem von M. F. Lappert und Mitarbeitern dargestellten Di(amino)(2,4,6-tri-tert.-butyl-anilino)boran⁸⁵⁾.



Kondensiert man gasförmiges Bortrifluorid bei -196°C zu einer Lösung von tmpB≡NAr_{yl} in Pentan, so isoliert man nach dem Auftauen auf RT die Insertionsverbindung 6.9. Diese liegt, offensichtlich aus sterischen Gründen, als acyclisches Diborylamin vor, eine intramolekulare Cyclisierung wie im Falle der Umsetzungen von BHal₃ (Hal = F, Cl, Br) mit tmpB≡N^tBu¹⁵⁾ tritt nicht auf. Die vorliegenden spektroskopischen Daten stehen mit dieser Struktur im Einklang.



Experimenteller Teil

Versuchsbedingungen, Meß- und Analysemethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden die Umsetzungen - wenn nicht anders angegeben - unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Geräte (Schlenkapparaturen, NMR-Röhrchen) wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt und mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Labormethoden (Pentan, Hexan, Benzol, Toluol: K, Na, Na/K-Legierung; CH_2Cl_2 : P_4O_{10}) getrocknet, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen standen die Geräte Varian FT 80 (^1H , ^{31}P), Jeol FX 90 Q (^1H , ^{13}C , ^{19}F) und Bruker WP 200 bzw. AC 200 (^1H , ^{13}C) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (^1H , ^{13}C), internes CDCl_3 ($\delta^{13}\text{C} = 77.0$), internes C_6D_6 ($\delta^{13}\text{C} = 128.0$) - die erhaltenen Werte wurden auf TMS umgerechnet - externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B) sowie eine externe 85%-ige wäßrige Lösung von H_3PO_4 (^{31}P).

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen, wenn das Resonanzsignal gegenüber dem Standard bei tieferem Feld (höherer Frequenz) erscheint.

Die Aufnahme der Infrarotspektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Festsubstanzen in Nujol- bzw. Hostaflonsuspension) erfolgte mit einem Perkin-Elmer 325 IR-Spektrometer und die Aufnahme der Massenspektren mit einem Atlas CH 7 Gerät. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt, Feststoffe mit Hilfe eines Tiegels oder eines Glasrohres direkt vor die Ionenquelle ge-

bracht.

Zur Berechnung von Isotopenmustern stand ein Programm von Dr. F. Bachmann zur Verfügung.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben. Die C,H,N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten sind bei sehr empfindlichen Substanzen auf unzureichende Schutzmaßnahmen bei der Einwaage sowie bei Organoborane auf die Bildung von Borcarbid zurückzuführen. Von quecksilberhaltigen Proben konnten, da die hierfür notwendige Apparatur nicht zu Verfügung stand, keine C,H-Analysen durchgeführt werden. Halogenid-Analysen wurden nach Hydrolyse der Verbindungen mittels eines automatischen Titrators (Titrigraph) durchgeführt.

Die Kernresonanzdaten der Verbindungen finden sich entweder im experimentellen Teil bei dem betreffenden Versuch oder in den angegebenen Tabellen.

Ausgangsmaterialien

Handelspräparate:

Neben den in den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel fanden folgende Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) Verwendung:

BCl_3 (Elektroschmelzwerk Kempten), 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (Merck-Schuchardt), $^t\text{BuNH}_2$, 2,6-Diisopropylanilin, PBr_3 , PI_3 , P(OMe)_3 , BiCl_3 , TMS, C_6D_6 , CDCl_3 (Aldrich-Chemie), $^n\text{BuLi}$ (Metallgesellschaft Frankfurt), AsCl_3 (Ventron), 2-Trifluormethylanilin, 3-Trifluormethylanilin (Fluka).

Die meisten Flüssigkeiten wurden vor der Umsetzung unter Stickstoffatmosphäre destilliert, Festsubstanzen wurden im ÖV getrocknet.

Nach Literaturvorschriften wurden folgende Ausgangsverbindungen dargestellt:

$\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{tBu}^{15}}$, $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}^{40}}$, PF_3^{86} , $\text{ClP}(\text{OMe})_2^{87}$, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{NMe}_2)^{52}$, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{NEt}_2)^{52}$, AsF_3^{88} , AsBr_3^{89} , AsI_3^{90} , $\text{As}(\text{OMe})_3^{91}$, $\text{As}(\text{NMe}_2)_3^{92}$, tBuAsCl_2^{93} , SbBr_3^{94} , SbI_3^{95} , $\text{Sb}(\text{OMe})_3^{96}$, $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3^{97}$, tBuSbCl_2^{98} , 2-Fluor-1,3,2-dioxaphospholan⁹⁹, 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan¹⁰⁰, 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphospholan⁹⁹, 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphospholan⁶⁶, 2-Brom-1,3,2-benzodioxaphospholan⁶⁷, 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan¹⁰¹, 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphospholan¹⁰², 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholan¹⁰³, 2-Dimethylamino-1,3,2-benzodioxaphospholan¹⁰³, 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan⁶⁸, 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin¹⁰⁴, 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin¹⁰⁵, 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan¹⁰⁶, 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan¹⁰⁷, 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsolan¹⁰⁸, 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibolan¹⁰⁹, 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibolan¹⁰⁷, 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibolan⁷²).

Versuche zu Kapitel 1

Versuch 1.1: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Phosphortrifluorid

Zu 0.84 g (3.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 10 ml Hexan wurde bei -196°C gasförmiges PF_3 (Ansatz: 7.0 mmol; aus PCl_3 und AsF_3) kondensiert. Unter Rühren wurde anschließend mit Isopropanol/Trockeneis auf -78°C erwärmt. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = 4.5$) lag nur die Ausgangsverbindung vor.

Versuch 1.2: (tert.-Butyl)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino- boryl)(dichlorphosphano)amin 1.2

Zu 1.12 g (5.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.69 g (5.0 mmol) PCl_3 in 10 ml Hexan getropft. Alles Leichtflüchtige wurde bei 0°C abgedampft, das zurückgebliebene farblose Öl analysiert, mit wenig C_6D_6 versetzt und wegen der Temperaturempfindlichkeit der Verbindung (Zersetzung bei RT in ca. 1 h) bei 0°C NMR-spektroskopisch vermessen. Ausbeute: 1.75 g 1.2 (97 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 34.9$ ($h\ 1/2 = 110\ \text{Hz}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{P}$ (359.5)

ber. C 43.43 H 7.57 N 7.29 Cl 29.58

gef. C 43.57 H 7.84 N 7.21 Cl 29.76

Molmasse: 243 (massenspektrometrisch; $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{NH}^t\text{Bu} - 15$; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 1 + 3 (Seite 12 - 14).

Versuch 1.3: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Phosphortribromid

Zu 1.17 g (5.3 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei -40°C unter Rühren in 45 min eine Lösung von 1.43 g (5.3 mmol) PBr_3 in 10 ml Hexan getropft. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies danach bei -40°C nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 34.0$ auf. Die Lösung wurde nun bei 0°C i.Vak. auf 10 ml eingeeengt, mit wenig C_6D_6 als Locksubstanz versetzt und bei -30°C NMR-spektroskopisch vermessen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte ca. 30 Signale im aliphatischen Bereich mit $\delta^{13}\text{C} = 15 - 70$ und vier Signale im aromatisch/olefinischen Bereich mit $\delta^{13}\text{C} = 145.0, 131.3, 124.5$ und 110.8 . Eventuell ist die Insertionsverbindung nur in verdünnter Lösung und bei tiefer Temperatur haltbar, denn die Reaktionslösung wies bei RT im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 21.9$ ($h\ 1/2 = 110\text{ Hz}$) und $\delta^{11}\text{B} = -4.0$ ($h\ 1/2 = 30\text{ Hz}$) auf.

Versuch 1.4: (tert.-Butyl)(chlormethylphosphano)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.4

Zu 1.29 g (5.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.68 g (5.8 mmol) Methylchlorphosphan in 5 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT wiesen die ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren jeweils nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 31.2$ bzw. $\delta^{31}\text{P} = 134$ auf. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 ml eingeeengt. Bei -78°C setzte keine Kristallisation der Lösung ein. Daher wurde das LM vollständig i.Vak. entfernt und der Rückstand zur Aufnahme von NMR-Spektren in C_6D_6 aufgenommen. Ausbeute: 1.67 g 1.4 (85 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 31.2$ ($h\ 1/2 = 100\text{ Hz}$).

$C_{14}H_{36}BCl_2N_2P$ (339.1)

ber. C 49.59 H 8.92 N 8.26 Cl 20.91

gef. C 50.36 H 8.99 N 8.14 Cl 22.02

Molmasse: 258 (massenspektrometrisch; tmpB(Cl)-NH^tBu; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 1 - 3 (Seite 12 - 14).

Versuch 1.5: (tert.-Butyl)(chlorphenylphosphano)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.5

Zu 0.91 g (4.1 mmol) tmpB=N^tBu in 15 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.73 g (4.1 mmol) PhPCl₂ in 20 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}B = 34.4$ auf. Das LM wurde i.Vak. abgedampft und der zurückgebliebene farblose Feststoff aus ca. 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.90 g 1.5 (55 %) vom Schmp. 84-85°C. $\delta^{11}B(\text{Hexan}) = 34.4$ (h 1/2 = 175 Hz).

$C_{19}H_{32}BCl_2N_2P$ (401.2)

ber. C 56.89 H 8.04 N 6.98 Cl 17.67

gef. C 52.58 H 8.22 N 6.85 Cl 19.49

Molmasse: 400 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 1 - 3 (Seite 12 - 14).

Versuch 1.6: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Chlordiphenylphosphan

0.44 g (2.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und 0.44 g (2.0 mmol) Ph_2PCl wurden in 30 ml Hexan 12 h bei RT gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte danach nur die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung ($\delta^{11}\text{B} = 4.3$).

Versuch 1.7: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Phosphortriiodid

Zu 0.77 g (3.5 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 20 min eine Suspension von 1.43 g (3.5 mmol) PI_3 in 20 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Hexanlösung zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 21.4$ und 11.4 auf. Der dunkelbraune, unlösliche Feststoff wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.12 g. Es handelte sich nach dem 70eV-Massenspektrum hauptsächlich um PI_3 .

Versuch 1.8: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Trimethoxyphosphan

Zu 1.43 g (6.5 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 10.5 g (85.0 mmol) P(OMe)_3 getropft. Nach zwei Tagen Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 27.0$ (95 %) und $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ (5 %) auf. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und das zurückgebliebene farblose Öl aus 10 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte bei besserer Auf-

lösung jetzt in C_6D_6 drei Signale bei $\delta^{11}B = 35.0$, 27.8 und 25.8 (ca. 1:3:3), das ^{31}P -NMR-Spektrum wies zwei Signale bei $\delta^{31}P = 171$ und 132 (ca. 2:1) auf. Die Verbindung konnte auch nach zweimaliger Umkristallisierung aus jeweils ca. 5 ml Hexan nicht 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch rein erhalten werden. Das $\delta^{11}B$ -NMR-Signal bei 35.0 dürfte auf dimeres (BN) zurückzuführen sein. Ein weiterer stöchiometrischer Ansatz zeigte nach dreitägigem Rühren bei RT hauptsächlich Dimerisierung von $tmpB \equiv N^tBu$ ($\delta^{11}B = 35.5$) an und nur wenig Nebenprodukt. Nach anschließendem eintägigem Erwärmen unter Rückfluß in Toluol lag fast nur mehr Dimeres vor.

Versuch 1.9: Umsetzung von $tmpB \equiv N^tBu$ mit Dimethoxychlorphosphan

Zu 0.85 g (3.8 mmol) $tmpB \equiv N^tBu$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.49 g (3.8 mmol) $(MeO)_2PCl$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}B = 28.0$ auf. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Zurück blieb ein farbloses Öl, das nach mehreren Tagen bei RT kristallisierte. Das Produkt wurde aus 5 ml Pentan bei $-78^\circ C$ umkristallisiert. Ausbeute: 0.60 g (45 %) vom Schmp. $66-68^\circ C$. Die Verbindung konnte jedoch nicht 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch rein erhalten werden. $\delta^{11}B(Hexan) = 28.0$ ($h\ 1/2 = 140$ Hz).

$C_{15}H_{33}BClN_2O_2P$ (350.7)

ber. C 51.38 H 9.49 N 7.99 Cl 10.11

gef. C 50.96 H 9.69 N 8.53 Cl 10.40

Spektroskopische Daten: Tabelle 1 (Seite 12).

Versuch 1.10: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ mit Tris(dimethylamino)-phosphan

Zu 0.22 g (1.0 mmol) $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in 10 ml Pentan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 2.35 g (14.4 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ in 10 ml Pentan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT wies die klare Lösung im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 26.7$ (90 %) und $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ (10 %, dimeres $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$) auf. Das LM wurde abkondensiert und das zurückgebliebene farblose Öl aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Nach den erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren handelte es sich hauptsächlich um $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ($\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 2.45$, $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 8.8$ Hz; $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 37.9$, $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 20$ Hz) und nur wenig Nebenprodukt.

Versuch 1.11: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ mit Dimethylamino(dichlor)-phosphan

Zu 0.98 g (4.4 mmol) $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 1 h eine Lösung von 0.65 g (4.4 mmol) $\text{Me}_2\text{N}-\text{PCl}_2$ in 20 ml Hexan getropft. Nach 30 min Rühren bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 29.0$ ($h\ 1/2 = 65$ Hz) und $\delta^{11}\text{B} = 7.3$ ($h\ 1/2 = 18$ Hz), während das ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 160$ aufwies. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff (Schmp. $72-74^\circ\text{C}$), der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.78 g (48 %). Auch nach Umkristallisierung aus ca. 5 ml Hexan konnte keine analysenreine Verbindung erhalten werden. Eine genaue Zuordnung der Signale in den aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren war nicht möglich.

Versuch 1.12: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ mit Diethylamino(dichlor)-phosphan

Zu 0.44 g (2.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.35 g (2.0 mmol) $\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vier Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 30.4$ und 23.4 (dreifachkoordiniertes Bor) sowie bei $\delta^{11}\text{B} = 7.3$ und 3.4 (vierfachkoordiniertes Bor) auf.

Versuch 1.13: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ mit Diisopropylamino(dichlor)phosphan

Zu 0.53 g (2.4 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.49 g (2.4 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{N-PCl}_2$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Lösung hauptsächlich (> 90 %) unumgesetzte Ausgangsverbindung neben einem breiten Signal im Bereich von $\delta^{11}\text{B} = 25 - 35$ an. Auch nach 3 h Erwärmen unter Rückfluß änderte sich an der Lage und Intensität dieser Signale nichts.

Versuch 1.14: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ mit Arsentrifluorid

Zu 1.10 g (5.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ in 30 ml Hexan wurde bei -60°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.66 g (5.0 mmol) AsF_3 in 10 ml Hexan getropft. Das ^{11}B -NMR-Spektrum wies danach nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 27.0$ (Dublett, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^{19}\text{F}) = 78.0$ Hz) auf. Beim

Einengen der Lösung im ÖV bei 0°C setzte eine starke, exotherme Reaktion ein. Zurück blieb ein farbloses Öl, das zunächst dickflüssig und gelb wurde und das nach kurzer Zeit zu einem gelben Feststoff erstarrte. In der bei 0°C abkondensierten Hexanlösung befand sich gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum tmpBF_2 ($\delta^{11}\text{B} = 18.0$). Bei dem erhaltenen gelben Feststoff vom Schmp. 77-80°C handelte es sich nach dem 70eV-Massenspektrum hauptsächlich um 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-difluor-1,3,2,4-diazadiarsetidin 1.17, welches jedoch auch nach dem Umkristallisieren aus ca. 10 ml Hexan nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.38$ und $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 57.9$ und 33.7) ist daher nicht gesichert.

Versuch 1.15: (tert.-Butyl)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dichlorarsano)amin 1.9

Zu 0.84 g (3.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.69 g (3.8 mmol) AsCl_3 in 20 ml Hexan getropft. Das Lösungsmittel kondensierte man in eine -196°C kalte Falle. Der zurückgebliebene farblose Feststoff wurde aus 5 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.05 g 1.9 (68 %) vom Schmp. 51-52°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 33.5$ (h 1/2 = 110 Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsBCl}_3\text{N}_2$ (403.5)

ber. C 38.70 H 6.75 N 6.94 Cl 26.36

gef. C 38.84 H 7.00 N 6.94 Cl 26.51

Molmasse: 402 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 4 und 6 (Seite 24 und 26).

Versuch 1.16: (tert.-Butyl)(tert.-butylchlorarsano)(chlor-
2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.19

Zu 1.97 g (8.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 1.80 g (8.9 mmol) $^t\text{BuAsCl}_2$ in 10 ml Hexan getropft. Die farblose Lösung färbte sich dabei gelb. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 33.9$ auf. Die Lösung engte man i. Vak. auf 5 ml ein. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Niederschlag, der aber bei RT zerfloß. Ausbeute: 2.38 g 1.19 (63 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 33.9$ ($h\ 1/2 = 100$ Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{AsBCl}_2\text{N}_2$ (425.1)

ber. C 48.03 H 8.54 N 6.59 Cl 16.68

gef. C 48.37 H 8.21 N 6.34 Cl 17.07

Spektroskopische Daten: Tabellen 4 und 6 (Seite 24 und 26).

Versuch 1.17: (Brom-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(tert.-
butyl)(dibromarsano)amin 1.10

Zu 0.75 g (3.4 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Suspension von 1.06 g (3.4 mmol) AsBr_3 in 10 ml Hexan getropft. Nach 30 min Rühren wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der danach klaren, zitronengelben Reaktionslösung nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 30.9$ auf. Die Lösung wurde i. Vak. auf 10 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte aus der Lösung ein gelber Feststoff, der abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.31 g 1.10 (72 %) vom Schmp. $61-63^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 30.9$ ($h\ 1/2 = 125$ Hz).

$C_{13}H_{27}AsBBr_3N_2$ (536.8)

ber. C 29.09 H 5.07 N 5.22 Br 44.65

gef. C 28.42 H 5.24 N 4.73 Br 45.45

Molmasse: 222, 286 und 312 (massenspektrometrisch; $tmpB \equiv N^tBu$;

M - Me - $AsBr_2$; $AsBr_3$; ^{11}B , ^{79}Br ; Intensitätsverhältnis ca. 1:2:4)

Spektroskopische Daten: Tabellen 4 und 6 (Seite 24 und 26).

Versuch 1.18: (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boran-Arsentriiodid (1/1) 1.20

Eine Suspension von 0.79 g (3.6 mmol) $tmpB \equiv N^tBu$ und 1.62 g (3.6 mmol) AsI_3 in 40 ml Hexan wurde 12 h bei RT gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Hexanlösung zeigte danach keine Ausgangsverbindung mehr an. Der dunkelrote Feststoff wurde abgefrittet, mit 20 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.55 g 1.20 (64 %) vom Schmp. 98-100°C (Zersetzung unter Braunfärbung). Das Lewis-Säure-Base-Addukt ist in Hexan nicht, in Et_2O und $CDCl_3$ nur sehr mäßig löslich. $\delta^{11}(CDCl_3) = 25.3$ (h 1/2 = 300 Hz).

$C_{13}H_{27}AsBI_3N_2$ (677.8)

ber. C 23.04 H 4.02 N 4.13 I 56.17

gef. C 17.32 H 3.13 N 2.70 I 55.35

Molmasse: 222 und 456 (massenspektrometrisch; $tmpB \equiv N^tBu$ und AsI_3 ; ^{11}B).

Versuch 1.19: (tert.-Butyl)(dimethoxyarsano)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.11

Zu 0.65 g (3.9 mmol) $\text{As}(\text{OMe})_3$ in 10 ml Hexan wurden bei RT unter Rühren in 5 min 0.86 g (3.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 25 ml Hexan getropft. Nach 16 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 27.3$ auf. Das LM wurde i. Vak. verjagt und der farblose ölige Rückstand aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Die Kristalle zerflossen bei RT. Ausbeute: 0.98 g 1.11 (65 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 27.0$ ($h\ 1/2 = 100\text{ Hz}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{AsBN}_2\text{O}_3$ (390.2)

ber. C 49.25 H 9.30 N 7.18

gef. C 50.11 H 8.29 N 7.12

Molmasse: 253 (massenspektrometrisch; M - $\text{As}(\text{OMe})_2$; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 4 und 6 (Seite 24 und 26).

Versuch 1.20: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Tris(dimethylamino)-arsan

Zu 0.80 g (3.9 mmol) $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ in 10 ml Hexan wurden bei RT unter Rühren in 5 min 0.85 g (3.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h war die Reaktion nach Aussage des ^{11}B -NMR-Spektrums zu 25 % abgelaufen ($\delta^{11}\text{B} = 29.7$ und 4.3; Intensitätsverhältnis ca. 1:3). Diese Intensitätsverteilung änderte sich nach 12 h Rühren bei RT nicht mehr. Erst nach Zugabe von insgesamt drei Äquivalenten $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ und weiteren 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum keine Ausgangsverbindung mehr auf ($\delta^{11}\text{B} = 29.6$, Schulter bei 27.6). Das LM wurde i. Vak. entfernt, das

zurückgebliebene farblose Öl aus ca. 5 ml Hexan umkristallisiert. Nach den erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (in C_6D_6 aufgenommen) handelte es sich um ein nicht identifizierbares Substanzgemisch.

Versuch 1.21: (tert.-Butyl)(difluorstibano)(fluor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.12

0.99 g (4.5 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und 0.80 g (4.5 mmol) SbF_3 wurden in 30 ml Hexan bei RT 2 h gerührt. Aus der Suspension entstand eine hellgelbe, klare Reaktionslösung, die nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.8$ aufwies. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. in eine -196°C kalte Falle kondensiert und der zurückbleibende farblose Feststoff aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 1.24 g 1.12 (69 %) vom Schmp. $53-54^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.8$ ($h\ 1/2 = 190\text{ Hz}$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^{19}\text{F}) = 74\text{ Hz}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BF}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (400.9)

ber. C 38.95 H 6.79 N 6.99

gef. C 38.40 H 6.50 N 6.81

Molmasse: 400 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 5 und 7 (Seite 25 und 27).

Versuch 1.22: (tert.-Butyl)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-
boryl)(dichlorstibano)amin 1.13

Eine Suspension von 1.10 g (4.8 mmol) SbCl_3 und 1.07 g (4.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ wurde in 30 ml Hexan bei RT 30 min gerührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nur ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 33.2$ auf. Das Lösungsmittel wurde in eine Kühlfalle kondensiert und der farblose feste Rückstand aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 1.54 g 1.13 (71 %) vom Schmp. $62-64^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 33.2$ ($h\ 1/2 = 125\text{ Hz}$)

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (450.3)

ber. C 34.68 H 6.04 N 6.22 Cl 23.62

gef. C 36.94 H 6.70 N 6.16 Cl 21.90

Molmasse: 433 (massenspektrometrisch, $M - 15$; ^{11}B , ^{35}Cl , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 5 und 7 (Seite 25 und 27).

Versuch 1.23: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit tert.-Butylantimondichlorid

1.07 g (4.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und 1.21 g (4.8 mmol) $^t\text{BuSbCl}_2$ wurden in 20 ml Hexan bei RT gerührt. Nach 3 Tagen enthielt die klare farblose Reaktionslösung gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum nur die Ausgangsverbindung, nach 10 Tagen fiel ein dunkelgrauer, unlöslicher Niederschlag aus, in der überstehenden farblosen Hexanlösung lagen neben unumgesetzten $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ (40 %) drei weitere Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = 35.6$, 30.9 und 25.2 ; 40 %, 20 % und 20 %) vor.

Versuch 1.24: (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boran-Antimontribromid (1/1) 1.21

Zu 0.90 g (4.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 15 ml Pentan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 1.46 g (4.0 mmol) SbBr_3 in 15 ml Et_2O getropft, dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach 12 h Rühren bei RT enthielt die überstehende Hexanlösung gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum keine Ausgangsverbindung mehr. Die Lösung wurde i. Vak. auf 10 ml eingeeengt, der ausgefallene Niederschlag abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.60 g 1.21 (68 %) vom Schmp. $83-85^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 29.5$ (h $1/2 = 160$ Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BBr}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (583.7)

ber. C 26.75 H 4.66 N 4.80 Br 41.07

gef. C 26.45 H 5.50 N 4.77 Br 41.98

Molmasse: 207, 286 und 358 (massenspektrometrisch; $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ - 15; M - Me - SbBr_2 und SbBr_3 ; ^{11}B , ^{79}Br , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 5 und 7 (Seite 25 und 27).

Versuch 1.25: (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boran-Antimontriiodid (1/1) 1.22

Eine Suspension von 2.75 g (5.5 mmol) SbI_3 und 1.22 g (5.5 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ wurde bei RT 12 h in 20 ml Hexan gerührt, danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung keine Ausgangsverbindung mehr auf. Der dunkelgelbe, unlösliche Feststoff wurde abgefrittet, mit jeweils 20 ml Toluol und Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 3.01 g 1.22 (76 %) vom Schmp. 108-

110°C. 1.22 ist in Hexan und Benzol unlöslich und in Et₂O und CDCl₃ nur sehr mäßig löslich. $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 24.0$ (h 1/2 = 320 Hz).

C₁₃H₂₇BI₃N₂Sb (724.6)

ber. C 21.55 H 3.76 N 3.87 I 52.54

gef. C 21.38 H 3.59 N 3.13 I 53.88

Molmasse: 222 und 502 (massenspektrometrisch; tmpB≡N^tBu und SbI₃; ¹¹B, ¹²¹Sb).

Versuch 1.26: (tert.-Butyl)(dimethoxystibano)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.14

Zu 0.90 g (4.1 mmol) tmpB≡N^tBu in 25 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Suspension von 0.87 g (4.1 mmol) Sb(OMe)₃ in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei RT wies das ¹¹B-NMR-Spektrum der nun klaren Reaktionslösung nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.0$ auf. Das LM wurde abkondensiert und das zurückgebliebene farblose Öl aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Die farblosen Kristalle zerflossen bei RT. Ausbeute: 1.18 g 1.14 (67 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.0$ (h 1/2 = 105 Hz).

C₁₆H₃₆BN₂O₃Sb (437.0)

ber. C 43.97 H 8.30 N 6.41

gef. C 43.71 H 8.08 N 6.52

Molmasse: 253 (massenspektrometrisch; M - Sb(OMe)₂; ¹¹B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 5 und 7 (Seite 25 und 27).

Versuch 1.27: (Bis(dimethylamino)sibano)(tert.-butyl)(dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 1.15

Zu 0.90 g (3.5 mmol) $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.75 g (3.4 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur mehr ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 28.5$ auf. Das LM wurde abkondensiert und das zurückgebliebene farblose Öl aus 5 ml Hexan bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Der farblose Feststoff wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 0.93 g 1.15 (58 %) vom Schmp. $58-61^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 28.5$ ($h\ 1/2 = 115\text{ Hz}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{BN}_5\text{Sb}$ (476.2)

ber. C 47.93 H 9.53 N 14.71

gef. C 47.12 H 9.12 N 13.33

Molmasse: 431 (massenspektrometrisch; M - NMe_2 ; ^{11}B , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 5 und 7 (Seite 25 und 27).

Versuch 1.28: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit Tri(methylthio)siban

0.68 g (3.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und 0.80 g (3.0 mmol) $\text{Sb}(\text{SMe})_3$ wurden 12 h bei RT in 20 ml Hexan miteinander gerührt. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum lag danach nur die Ausgangsverbindung vor. Auch in Et_2O erfolgte bei RT und nach 6 h Erwärmen unter Rückfluß keine Reaktion.

Versuch 1.29: (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boran-Wismuttrichlorid (1/1) 1.23

Eine Suspension von 0.86 g (3.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und 1.22 g (3.9 mmol) BiCl_3 in 30 ml Et_2O wurde bei RT 30 min gerührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Ausgangsverbindung mehr auf. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit 20 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.29 g 1.23 (62 %) vom Schmp. $178-180^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Braunfärbung). $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 31.9$ (h $1/2 = 150$ Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BBiCl}_3\text{N}_2$ (537.5)

ber. C 29.05 H 5.06 N 5.21 Cl 19.79

gef. C 24.17 H 5.35 N 3.94 Cl 19.99

Molmasse: 222 und 314 (massenspektrometrisch; $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und BiCl_3 ; ^{11}B , ^{35}Cl).

Versuche zu Kapitel 2:

Versuch 2.1: (Chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dichlor-phosphano)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.2

Zu 1.82 g (5.6 mmol) tmpB≡NAr₁l in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.75 g (5.6 mmol) PCl₃ in 5 ml Hexan getropft. Nach 3 Tagen Rühren bei RT wurde die Lösung i. Vak. auf 10 ml eingengt. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.42 g 2.2 (55 %) vom Schmp. 148 - 150°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 36.3$ (h 1/2 = 350 Hz).

C₂₁H₃₅BCl₃N₂P (463.7)

ber. C 54.40 H 7.61 N 6.04 Cl 22.94

gef. C 54.88 H 7.43 N 5.99 Cl 23.69

Molmasse: 462 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ³⁵Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 10, 11 und 12 (Seite 37 - 39).

Versuch 2.2: (Brom-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dibrom-phosphano)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.3

Zu 1.16 g (3.6 mmol) tmpB≡NAr₁l in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.96 g (3.6 mmol) PBr₃ in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT engte man das LM i. Vak. auf 10 ml ein. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.08 g 2.3 (51 %) vom Schmp. 145-147°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 35.6$ (h 1/2 = 275 Hz).

$C_{21}H_{35}BBBr_3N_2P$ (597.0)

ber. C 42.25 H 5.91 N 4.49 Br 40.15

gef. C 42.53 H 6.26 N 4.63 Br 41.31

Molmasse: 594 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{79}Br)

Spektroskopische Daten: Tabellen 10, 11 und 12 (Seite 37 - 39).

Versuch 2.3: (Chlormethylphosphano)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpi-
peridino-boryl)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.4

Zu 2.05 g (6.3 mmol) $tmpB\equiv NAr$ yl in 20 ml Pentan wurde bei $0^{\circ}C$
unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.74 g (6.3 mmol) $MePCl_2$
in 10 ml Pentan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wiesen die ^{11}B -
bzw. ^{31}P -NMR-Spektren jeweils nur ein Signal bei $\delta^{11}B = 36.7$
bzw. $\delta^{31}P = 137$ auf. Das LM wurde abkondensiert und der zurück-
gebliebene farblose Feststoff aus 5 ml Pentan umkristallisiert.
Ausbeute: 1.87 g 2.4 (67 %) vom Schmp. $73-75^{\circ}C$. $\delta^{11}B(Pentan) =$
36.7 (h $1/2 = 225$ Hz).

$C_{22}H_{38}BCl_2N_2P$ (443.3)

ber. C 59.62 H 8.64 N 6.32 Cl 16.00

gef. C 60.69 H 9.21 N 6.49 Cl 14.13

Molmasse: 442 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 10, 11 und 12 (Seite 37 - 39).

Versuch 2.4: Umsetzung von tmpB≡N Aryl mit Trimethoxyphosphan

1.00 g (3.0 mmol) tmpB≡N Aryl und 0.38 g (3.0 mmol) P(OMe)₃ wurden in 20 ml Toluol unter Rückfluß erwärmt. Nach zwei Tagen war die Reaktion nach dem ¹¹B-NMR-Spektrum erst zu ca. 70 %, nach einem weiteren Tag vollständig abgelaufen. Die Reaktionslösung wies in den ¹¹B- bzw. ³¹P-NMR-Spektren jeweils nur ein Signal bei δ¹¹B = 28.0 bzw. δ³¹P = 141 auf. Das LM wurde abkondensiert und der farblose ölige Rückstand aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Die Verbindung konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden. Eine genaue Zuordnung der Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren war nicht möglich.

Versuch 2.5: Umsetzung von tmpB≡N Aryl mit Dimethoxychlorphosphan

Zu 1.58 g (4.8 mmol) tmpB≡N Aryl in 20 ml Pentan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.62 g (4.8 mmol) (MeO)₂PCl in 10 ml Pentan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT wies das ¹¹B-NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei δ¹¹B = 25.6 auf. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt, der ausgefallene farblose Feststoff abgefrittet, mit 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.05 g 2.5 (48 %) vom Schmp. 185-186°C. Die Signale in den erhaltenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

C₂₃H₄₁BClN₂O₂P (454.8)

ber. C 60.74 H 9.09 N 6.16 Cl 7.79

gef. C 60.11 H 9.11 N 6.32 Cl 7.66

Molmasse: 454 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ³⁵Cl).

Versuch 2.6: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1\text{yl}$ mit Dimethylamino(dichlor)-phosphan

Zu 1.56 g (4.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1\text{yl}$ in 40 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.79 g (4.8 mmol) $\text{Me}_2\text{N-PCl}_2$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT war ein farbloser Niederschlag ausgefallen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Hexanlösung wies zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 34.5$ und 27.0 (1:1) auf. Der Niederschlag wurde abgefrittet und zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen. Sein ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigte vier Signale bei $\delta^{31}\text{P} = 195, 175, 169$ und 147 , das ^{11}B -NMR-Spektrum wies in CDCl_3 nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.7$ auf. Der Niederschlag ließ sich durch Umkristallisieren aus 10 ml Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) nicht weiter reinigen.

Versuch 2.7: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1\text{yl}$ mit Diethylamino(dichlor)-phosphan

Zu 1.67 g (5.2 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1\text{yl}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.90 g (5.2 mmol) $\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren belegte das ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = 12.1$; $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^1\text{yl}$), daß keine Umsetzung stattgefunden hatte. Das LM wurde zur Hälfte abkondensiert und durch Toluol ersetzt. Nach 24 h Erwärmen unter Rückfluß in Hexan/Toluol (1:1) wiesen die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta^{11}\text{B} = 12.1$; $\delta^{31}\text{P} = 162$) nur die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen auf.

Versuch 2.8: (Difluorarsano)(2,6-diisopropylphenyl)(fluor-
2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 2.7

Zu 2.04 g (6.2 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 1 h eine Lösung von 0.82 g (6.2 mmol) AsF₃ in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wurde das LM abkondensiert und der zurückgebliebene farblose Feststoff aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1.80 g 2.7 (63 %) vom Schmp. 100-102°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 27.3$ (h 1/2 = 300 Hz).

C₂₁H₃₅AsBF₃N₂ (458.3)

ber. C 55.04 H 7.70 N 6.11

gef. C 54.34 H 8.12 N 5.98

Molmasse: 458 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 13 und 15 (Seite 44 und 46).

Versuch 2.9: (Chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(di-
chlorarsano)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.8

Zu 1.65 g (5.0 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.91 g (5.0 mmol) AsCl₃ in 10 ml Hexan getropft. Aus der zunächst klaren Reaktionslösung fiel allmählich (nach ca. 30 min) ein farbloser Niederschlag aus. Nach 12 h Rühren bei RT wurde die Lösung auf 10 ml eingeeengt, der Niederschlag abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.38 g 2.8 (54 %) vom Schmp. 174-175°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 35.1$ (h 1/2 = 450 Hz).

C₂₁H₃₅AsBCl₃N₂ (507.6)

ber. C 49.69 H 6.95 N 5.52 Cl 20.95

gef. C 49.46 H 7.09 N 5.50 Cl 21.70

Molmasse: 506 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 13 und 15 (Seite 44 und 46).

Versuch 2.10: (Brom-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(dibrom-arsano)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.9

Zu 1.42 g (4.3 mmol) tmpB=NAr_{yl} in 20 ml Et₂O wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 1.37 g (4.3 mmol) AsBr₃ in 10 ml Et₂O getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nur ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 32.3$ auf. Die Lösung wurde nun i. Vak. auf 5 ml eingeeengt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgefrittet mit 5 ml Hexan gewaschen, im ÖV getrocknet und aus 5 ml Et₂O umkristallisiert. Ausbeute: 1.14 g 2.9 (41 %) vom Schmp. 140-142°C. 2.9 ist in Et₂O und CDCl₃ gut, in Hexan und Benzol dagegen kaum löslich ist. $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 32.3$ (h 1/2 = 200 Hz).

C₂₁H₃₅AsBB₃N₂ (641.0)

ber. C 39.35 H 5.50 N 4.37 Br 37.40

gef. C 39.03 H 5.73 N 4.30 Br 37.80

Molmasse: 638 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{79}Br)

Spektroskopische Daten: Tabellen 13 und 15 (Seite 44 und 46).

Versuch 2.11: (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran-Arsentriiodid (1/1) 2.17

Eine Suspension von 0.90 g (2.8 mmol) $\text{tmpB}=\text{NAr}^1$ und 1.25 g (2.8 mmol) AsI_3 wurde in 30 ml Pentan/ Et_2O (1:1) 5 Tage bei RT gerührt. Danach zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung keine Ausgangsverbindung mehr, sondern nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 23.3$. Der orangefarbene Feststoff wurde abgefrittet, mit 20 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.50 g 2.17 (69 %) vom Schmp. $103\text{--}105^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Braunfärbung). 2.17 ist in Hexan nicht und in Et_2O und CDCl_3 nur sehr mäßig löslich. $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 23.3$ ($h\ 1/2 = 300\text{ Hz}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{AsBI}_3\text{N}_2$ (782.0)

ber. C 32.26 H 4.51 N 3.58 I 48.69

gef. C 29.77 H 4.82 N 2.98 I 46.24

Molmasse: 456 und 177 (massenspektrometrisch; AsI_3 und Aryl-NH_2 ; ^{11}B).

Versuch 2.12: (2,6-Diisopropylphenyl)(dimethoxyarsano)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 2.10

Zu 1.34 g (4.1 mmol) $\text{tmpB}=\text{NAr}^1$ in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.67 g (4.0 mmol) $\text{As}(\text{OMe})_3$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 1 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.5$ auf. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte hieraus eine farblose Festschubstanz, die abgefrittet, mit 5 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.28 g 2.10 (65 %)

vom Schmp. 169-171°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.5$ (h 1/2 = 275 Hz).

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{AsBN}_2\text{O}_3$ (494.4)

ber. C 58.31 H 8.97 N 5.67

gef. C 58.57 H 9.07 N 5.72

Molmasse: 494 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 13 und 15 (Seite 44 und 46).

Versuch 2.13: (Bis(dimethylamino)arsano)(2,6-diisopropylphenyl)-
(dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-
boryl)amin 2.11

Zu 1.14 g (3.5 mmol) tmpB=NAr_{yl} in 15 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.72 g (3.5 mmol) As(NMe₂)₃ in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 Tagen Rühren bei RT war die Umsetzung erst zu 50 % abgelaufen. Daher wurden weitere 0.42 g (2.0 mmol) As(NMe₂)₃ in 10 ml Hexan zugesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum wies nach 12 h Rühren bei RT immer noch zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 25.9$ (Insertionsverbindung, 80 %) und bei $\delta^{11}\text{B} = 12.0$ (tmpB=NAr_{yl}, 20 %) auf. Erst durch Zugabe von weiteren 0.37 g (1.8 mmol) As(NMe₂)₃ in 10 ml Hexan und nach 12 h Rühren war tmpB=NAr_{yl} vollständig umgesetzt. Das LM wurde abkondensiert und der farblose Rückstand aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 0.55 g 2.11 (30 %) vom Schmp. 110-113°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.9$ (h 1/2 = 160 Hz).

$\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{AsBN}_5$ (533.5)

ber. C 60.79 H 10.01 N 13.13

gef. C 60.46 H 9.86 N 11.61

Molmasse: 489 (massenspektrometrisch; M - NMe₂; ¹¹B, ¹²¹Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 13 und 15 (Seite 44 und 46).

Versuch 2.14: (Difluorstibano)(2,6-diisopropylphenyl)(fluor-
2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 2.12

Eine Suspension von 1.63 g (5.0 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 0.89 g (5.0 mmol) SbF₃ wurde in 20 ml Hexan 12 h bei RT gerührt. Danach wies das ¹¹B-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung keine Ausgangsverbindung mehr auf. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit 10 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.87 g 2.12 (74 %) vom Schmp. 159-160°C. ⁶¹¹B(Hexan) = 24.0 (h 1/2 = 250 Hz).

C₂₁H₃₅BF₃N₂Sb (505.1)

ber. C 49.94 H 6.98 N 5.55

gef. C 46.48 H 7.12 N 5.04

Molmasse: 504 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ¹²¹Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 14 und 16 (Seite 45 und 47).

Versuch 2.15: (Chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(di-
chlorstibano)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.13

Eine Suspension von 1.97 g (6.0 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 1.36 g (6.0 mmol) SbCl₃ wurde in 30 ml Hexan 12 h bei RT gerührt. Danach wies das ¹¹B-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung keine Ausgangsverbindung mehr auf. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit

10 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 2.30 g 2.13 (64 %) vom Schmp. 170-171°C (Zersetzung unter Braunfärbung).

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 34.2$ (h 1/2 = 425 Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (554.5)

ber. C 45.49 H 6.36 N 5.05 Cl 19.18

gef. C 45.21 H 6.58 N 4.99 Cl 20.08

Molmasse: 552 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 14 und 16 (Seite 45 und 47).

Versuch 2.16: (Brom-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)(dibromstibano)(2,6-diisopropylphenyl)amin 2.14

Zu 1.08 g (3.3 mmol) tmpB=NAr_{yl} in 20 ml Et₂O wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 1.20 g (3.3 mmol) SbBr₃ in 5 ml Et₂O getropft. Nach 10 min fiel ein farbloser Niederschlag aus, nach 12 h Rühren bei RT war die Reaktion nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum beendet. Der Niederschlag wurde abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.15 g 2.14 (50 %) vom Schmp. 133-135°C (Zersetzung unter Braunfärbung). 2.14 ist in Hexan und Benzol unlöslich, in CDCl₃ und Et₂O mäßig löslich. $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 32.6$ (h 1/2 = 475 Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{BBr}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (687.8)

ber. C 36.67 H 5.13 N 4.07 Br 34.85

gef. C 36.56 H 5.74 N 3.92 Br 35.50

Molmasse: 390, 358 und 326 (massenspektrometrisch; M - Me - SbBr₂; SbBr₃ und tmpB=NAr_{yl}; ^{11}B , ^{79}Br , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 14 und 16 (Seite 45 und 47).

Versuch 2.17: (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethyl-
piperidino)boran-Antimontriiodid (1/1) 2.18

Eine Suspension von 0.88 g (2.7 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ und 1.28 g (2.6 mmol) SbI_3 wurde in 30 ml Et_2O 5 Tage bei RT gerührt. Danach enthielt die überstehende Et_2O -Lösung gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum keine Ausgangsverbindung mehr, sondern wies nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 23.6$ auf. Das LM wurde abkondensiert. Der zurückgebliebene orangegefärbte Rückstand konnte aus 20 ml Et_2O /Hexan (1:1) umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.53 g 2.18 (71 %) vom Schmp. $117\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Braunfärbung). $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 23.2$ (h $1/2 = 370$ Hz). 2.18 ist in Hexan nicht und in Et_2O und CDCl_3 nur sehr mäßig löslich.

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{BI}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (828.8)

ber. C 30.43 H 4.26 N 3.38 I 45.94

gef. C 28.51 H 4.67 N 2.93 I 48.12

Molmasse: 502 und 177 (massenspektrometrisch; SbI_3 und Aryl-NH_2 ; ^{11}B , ^{121}Sb).

Versuch 2.18: (2,6-Diisopropylphenyl)(dimethoxystibano)(methoxy-
2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 2.15

1.20 g (3.7 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ und 0.80 g (3.7 mmol) $\text{Sb}(\text{OMe})_3$ wurden in 10 ml Hexan 18 h bei RT miteinander gerührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Lösung nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.9$ auf. Das LM wurde abkondensiert und das zurückgebliebene, schwach orangefarbene Öl aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.10 g 2.15 (55 %) als farblose

Festschmelze vom Schmp. 75-76°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.9$ (h 1/2 = 225 Hz).

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{BN}_2\text{O}_3\text{Sb}$ (541.2)

ber. C 53.27 H 8.20 N 5.18

gef. C 53.80 H 6.99 N 5.12

Molmasse: 540 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 14 und 16 (Seite 45 und 47).

Versuch 2.19: (Bis(dimethylamino)stibano)(2,6-diisopropylphenyl)-
(dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-bo-
ryl)amin 2.16

1.40 g (4.3 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 1.09 g (4.3 mmol) Sb(NMe₂)₃
wurden in 30 ml Hexan 12 h bei RT unter Rühren miteinander umge-
setzt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur mehr ein Signal bei
 $\delta^{11}\text{B} = 25.7$ auf. Das LM wurde i.Vak. in eine -196°C kalte Falle
kondensiert und der zurückbleibende farblose Feststoff aus 5 ml
Hexan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.33 g 2.16 (68 %)
vom Schmp. 75-76°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.7$ (h 1/2 = 160 Hz).

$\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{BN}_5\text{Sb}$ (580.3)

ber. C 55.88 H 9.21 N 12.07

gef. C 56.73 H 9.68 N 10.96

Molmasse: 564 (massenspektroskopisch; M - Me; ^{11}B , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 14 und 16 (Seite 45 und 47).

Versuch 2.20: (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethyl-
piperidino)boran-Wismuttrichlorid (1/1) 2.19

Eine Suspension von 1.56 g (4.8 mmol) $\text{tmpB}=\text{NAryl}$ und 1.51 g (4.8 mmol) BiCl_3 in 20 ml Et_2O wurde bei RT 5 Tage gerührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Et_2O -Lösung keine Ausgangsverbindung mehr auf. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit 20 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.17 g 2.19 (38 %) vom Schmp. $150-155^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Braunfärbung). 2.19 ist in Et_2O und CDCl_3 nur sehr mäßig löslich. $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 32.1$ (h $1/2 = 160$ Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{BBiCl}_3\text{N}_2$ (641.7)

ber. C 39.31 H 5.50 N 4.37 Cl 16.58

gef. C 35.45 H 5.55 N 3.97 Cl 15.86

Molmasse: 314 und 177 (massenspektrometrisch; BiCl_3 und Aryl-NH_2 ; ^{11}B , ^{35}Cl).

Versuche zu Kapitel 3:

Versuch 3.1: (tert.-Butyl)(1,3,2-dioxaphospholano)(methoxy- 2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.1

Zu 1.13 g (5.1 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.62 g (5.1 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren wiesen die ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren der klaren Lösung nur jeweils ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 29.4$ bzw. $\delta^{31}\text{P} = 136$ auf. Das LM wurde i.Vak. verflüchtigt und das farblose Öl, das auch bei -78°C nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, in C_6D_6 aufgenommen. Ausbeute: 1.10 g 3.1 (63 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 29.4$ ($h/2 = 110$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{O}_3\text{P}$ (344.3)

ber. C 55.83 H 9.96 N 8.14

gef. C 57.86 H 10.02 N 8.07

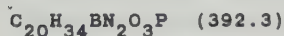
Molmasse: 344 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 17, 18 und 19 (Seite 53 und 55).

Versuch 3.2: (1,3,2-Benzodioxaphospholano)(tert.-butyl)(methoxy- 2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.2

Zu 1.13 g (5.1 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.86 g (5.1 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Lösung nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 28.0$ auf. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 ml

eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.98 g 3.2 (49 %) vom Schmp. $49-50^{\circ}\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 28.0$ ($h\ 1/2 = 150\text{ Hz}$).



ber. C 61.24 H 8.74 N 7.14

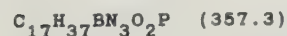
gef. C 61.46 H 8.77 N 7.12

Molmasse: 392 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 17, 18 und 19 (Seite 53 und 55).

Versuch 3.3: (tert.-Butyl)(1,3,2-dioxaphospholano)(dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.3

Zu 0.71 g (3.2 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 30 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.43 g (3.2 mmol) 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT wurde das LM abkondensiert und der zurückgebliebene farblose Feststoff aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.63 g 3.3 (55 %) vom Schmp. $46-47^{\circ}\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 30.5$ ($h\ 1/2 = 150\text{ Hz}$).



ber. C 57.15 H 10.44 N 11.76

gef. C 57.44 H 11.11 N 11.17

Molmasse: 357 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 17, 18 und 19 (Seite 53 und 55).

Versuch 3.4: (1,3,2-Benzodioxaphospholano)(tert.-butyl)(dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.4

Zu 0.87 g (3.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.72 g (3.9 mmol) 2-Dimethylamino-1,3,2-benzodioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 3 Tagen Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 31.0$ auf. Das LM wurde abkondensiert, zurück blieb ein farbloses Öl, das auch bei -78°C nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausbeute: 0.63 g 3.4 (55 %). $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 31.0$ ($h\ 1/2 = 150\text{ Hz}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{BN}_3\text{O}_2\text{P}$ (405.3)

ber. C 62.23 H 9.20 N 10.37

gef. C 62.66 H 9.68 N 10.14

Spektroskopische Daten: Tabellen 17, 18 und 19 (Seite 53 und 55).

Versuch 3.5: 3-tert.-Butyl-2-fluor-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-dioxa-aza-phospha-borepin 3.5

Zu 1.01 g (4.5 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 2 h eine Lösung von 0.50 g (4.5 mmol) 2-Fluor-1,3,2-dioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 27.2$ auf. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte nach mehreren Tagen ein farbloser Feststoff, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.93 g 3.5 (62 %) vom Schmp. 65-67°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 27.2$ ($h\ 1/2 = 90\text{ Hz}$).

$C_{15}H_{31}BFNO_2P$ (332.2)

ber. C 54.23 H 9.41 N 8.43

gef. C 54.37 H 9.32 N 8.43

Molmasse: 332 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 20, 21, 22 und 23 (Seite 58, 59, 61 und 62).

Versuch 3.6: 3-tert.-Butyl-2-chlor-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-dioxa-aza-phospha-borepin 3.6

Zu 0.84 g (3.8 mmol) $tmpB\equiv N^tBu$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.48 g (3.8 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 30 min Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}B = 27.2$ auf. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 ml eingeeengt, doch konnte das farblose Öl auch bei $-78^\circ C$ nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das LM wurde i. Vak. vollständig verjagt und das zurückgebliebene farblose Öl in C_6D_6 aufgenommen. Eine Reinigung durch Destillation war nicht möglich, da sich die Verbindung bei höherer Temperatur (ab ca. $150^\circ C$) umlagert (siehe Versuch 3.13). Ausbeute: 1.13 g 3.6 (86 %). $\delta^{11}B(Hexan) = 27.2$ ($h\ 1/2 = 100$ Hz).

$C_{15}H_{31}BClN_2O_2P$ (348.7)

ber. C 51.67 H 8.96 N 8.03 Cl 10.17

gef. C 51.77 H 9.19 N 8.08 Cl 10.51

Molmasse: 333 (massenspektrometrisch; M - 15; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 20, 22 und 23 (Seite 58, 61 und 62).

Versuch 3.7: 3-tert.-Butyl-2-fluor-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-benzo-dioxa-aza-phospha-borepin 3.7

Zu 0.97 g (4.4 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 45 min eine Lösung von 0.69 g (4.4 mmol) 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt. Nach mehreren Tagen kristallisierte bei -78°C eine farblose Substanz, die abgetrennt und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.82 g 3.7 (49 %) vom Schmp. $48-49^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.7$ (h $1/2 = 115$ Hz).

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BFN}_2\text{O}_2\text{P}$ (380.3)

ber. C 60.02 H 8.22 N 7.37

gef. C 60.12 H 8.74 N 7.57

Molmasse: 380 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 20, 21, 22 und 23 (Seite 58, 59, 61 und 62).

Versuch 3.8: 3-tert.-Butyl-2-chlor-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-benzo-dioxa-aza-phospha-borepin 3.8

Zu 1.13 g (5.1 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.89 g (5.1 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 30 min Rühren wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.0$ auf. Das LM wurde i.Vak. verjagt und das zurückgebliebene farblose Öl in 5 ml Pentan aufgenommen. Bei -78°C schieden sich nach mehreren Tagen farblose Kristalle ab, die abgefrittet und im ÖV

getrocknet wurden. Ausbeute: 1.11 g 3.8 (55 %) vom Schmp. 50-52°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.6$ (h 1/2 = 140 Hz).

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BClN}_2\text{O}_2\text{P}$ (396.7)

ber. C 57.53 H 7.88 N 7.06 Cl 8.94

gef. C 55.52 H 7.93 N 6.95 Cl 9.47

Molmasse: 396 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 20, 22 und 23 (Seite 58, 61 und 62).

Versuch 3.9: 2-Brom-3-tert.-butyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-benzo-dioxa-aza-phospha-borepin 3.9

Zu 0.86 g (3.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 1 h eine Lösung von 0.85 g (3.9 mmol) 2-Brom-1,3,2-benzodioxaphospholan in 20 ml Hexan getropft. Nach 1 h Rühren bei RT wurde die Lösung i. Vak. auf 5 ml eingeeengt. Nach mehreren Tagen kristallisierte bei -78°C ein farbloser Feststoff, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.99 g 3.9 (58 %) vom Schmp. 60-61°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.2$ (h 1/2 = 165 Hz).

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BBrN}_2\text{O}_2\text{P}$ (441.2)

ber. C 51.73 H 7.08 N 6.35 Br 18.11

gef. C 51.79 H 7.26 N 6.38 Br 18.57

Molmasse: 440 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{79}Br)

Spektroskopische Daten: Tabellen 20, 22 und 23 (Seite 58, 61 und 62).

Versuch 3.10: 3-tert.-Butyl-2-methyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-benzo-dioxa-aza-phospha-borepin

3.10

Zu 0.91 g (4.1 mmol) $\text{tmpB} \equiv \text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.63 g (4.1 mmol) 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 27.3$ auf. Die Lösung wurde danach auf 10 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet, mit 5 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.09 g 3.10 (71 %) vom Schmp. $50-52^{\circ}\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 27.3$ (h $1/2 = 150$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{O}_2\text{P}$ (376.3)

ber. C 63.84 H 9.11 N 7.44

gef. C 63.45 H 9.06 N 8.42

Molmasse: 376 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 20, 22 und 23 (Seite 58, 61 und 62).

Versuch 3.11: Thermische Zersetzung von 3.5

1.69 g (5.1 mmol) 3.5 wurden in Substanz 2 h bei 130°C gehalten. Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten danach in Hexan nur die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung. Nach weiteren 5 h Erwärmen bei 180°C wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der in CH_2Cl_2 nicht mehr vollständig gelösten Substanz drei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 26.0$, 23.0 und -0.9 , das ^{31}P -NMR-Spektrum fünf Signale bei $\delta^{31}\text{P} = 219$, 177,

137, 129 und 95 vergleichbarer Intensität auf. Durch Umkristallisation aus Hexan konnte keine weitere Reinigung erzielt werden.

Versuch 3.12: Thermische Zersetzung von 3.7

1.64 g (4.3 mmol) 3.7 wurden in Substanz 2 h bei 130°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten danach nur die unumgesetzte Ausgangsverbindung. Nach 5 h bei 180°C in Substanz wies das ^{11}B -NMR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten dunkelgelben Öls zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 25.6$ ($h\ 1/2 = 170$ Hz) und -2.1 ($h\ 1/2 = 15$ Hz), das ^{31}P -NMR-Spektrum fünf Signale bei $\delta^{31}\text{P} = 219$, 181 (ca. 60 %), 159, 147 und 119 auf.

Versuch 3.13: Thermische Zersetzung von 3.6

1.64 g (4.7 mmol) 3.6 wurden in Substanz 4 h auf 150°C gehalten. Danach zeigten sowohl das ^{11}B -NMR-Spektrum mit $\delta^{11}\text{B} = 25.7$ (Edukt in Hexan 27.2) als auch das ^{31}P -NMR-Spektrum mit $\delta^{31}\text{P} = 207$ (Edukt in Hexan 155) vollständige Umsetzung an. Die Destillation des Rückstands lieferte bei $48^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.81 g (49 %) eines farblosen Öls. Nach den erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten handelte es sich um ein Gemisch (ca. 1:1) aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan 3.13 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 3.14. Das IR-Spektrum sowie die C,H,N-Analysen fehlen daher.

NMR-spektroskopische Daten von 3.13:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 25.7 \quad (\text{h } 1/2 = 90 \text{ Hz})$$

$$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 3.67 \text{ s} \quad 4\text{H} \quad (-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$$

$$1.48 \text{ s} \quad 6\text{H} \quad (\text{H}_2/\text{H}_3/\text{H}_4)$$

$$1.43 \text{ s} \quad 12\text{H} \quad (\text{H}_6/\text{H}_7)$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 64.2 \quad (-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-) \quad 52.9 \quad (\text{C}_1/\text{C}_5)$$

$$41.4 \quad (\text{C}_2/\text{C}_4) \quad 32.1 \quad (\text{C}_6/\text{C}_7)$$

$$17.1 \quad (\text{C}_3)$$

NMR-spektroskopische Daten von 3.14:

$$\delta^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6) = 207$$

$$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.24 \text{ t} \quad {}^4\text{J}({}^{31}\text{P}^1\text{H}) \text{ ca. } 1 \text{ Hz}$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 54.2 \text{ t} \quad {}^2\text{J}({}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) \text{ ca. } 7 \text{ Hz} \quad (\underline{\text{CMe}}_3)$$

$$30.2 \text{ t} \quad {}^3\text{J}({}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) \text{ ca. } 6 \text{ Hz} \quad (\underline{\text{CMe}}_3)$$

$$\text{Lit}^{70)}: \delta^{31}\text{P} = 210.9$$

$$\delta^1\text{H} = 1.34 \text{ t} \quad {}^4\text{J}({}^{31}\text{P}^1\text{H}) = 1.0 \text{ Hz}$$

Versuch 3.14: 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaboro-
lan 3.13

Zu 2.12 g (9.6 mmol) Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran in 20 ml Pentan wurde bei 0°C unter Rühren in 30 min ein Gemisch von 0.59 g (9.6 mmol) 1,2-Ethandiol und 1.93 g (19.1 mmol) Triethylamin in 20 ml Pentan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wurde das ausgefallene $(\text{Et}_3\text{NH})\text{Cl}$ abgefrittet, zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und vom Filtrat das LM i.Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstands lieferte bei 43°C/10⁻² Torr 0.59 g 3.13 (31 %) als farbloses Öl.

NMR-spektroskopische Daten von 3.13:

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$	= 25.9	(h 1/2 = 90 Hz)	
$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$	= 3.63	s	4H (-OCH ₂ CH ₂ O-)
	1.48	s	6H (H2/H3/H4)
	1.46	s	12H (H6/H7)
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$	= 64.1	(-OCH ₂ CH ₂ O-)	52.9 (C1/C5)
	41.4	(C2/C4)	32.0 (C6/C7)
	17.1	(C3)	

Versuch 3.15: Thermische Zersetzung von 3.8

1.00 g (2.6 mmol) 3.8 wurden in 20 ml Toluol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wies das ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 207$ (Edukt: $\delta^{31}\text{P} = 187$) auf. Das Toluol wurde i.Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstands lieferte bei 90°C/10⁻² Torr 0.41 g (41 %) eines farblosen Öls. Nach den erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten handelte es sich um ein Gemisch (ca. 1:1) aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadi-phosphetidin 3.14. Das IR-Spektrum sowie die C,H,N-Analysen fehlen daher.

NMR-spektroskopische Daten von 3.15:

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$	= 26.6	(h 1/2 = 200 Hz)	
$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$	= 6.85	m	4H (Phenyl-H)
	1.47	s	12H (H6/H7)
	1.43	s	6H (H2/H3/H4)

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 148.7$	121.7	111.4	(Phenyl-C)
53.4	(C1/C5)	40.6	(C2/C4)
31.7	(C6/C7)	16.6	(C3)

NMR-spektroskopische Daten von 3.14:

$\delta^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6) = 207$	
$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.24$	t $4\text{J}({}^{31}\text{P}^1\text{H})$ ca. 1 Hz
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 54.2$	t $2\text{J}({}^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ca. 7 Hz (<u>CMe₃</u>)
30.2	t $3\text{J}({}^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ca. 6 Hz (<u>CMe₃</u>)
Lit. ⁷⁰⁾ : $\delta^{31}\text{P} = 210.9$	
$\delta^1\text{H} = 1.34$,	$4\text{J}(31\text{P}1\text{H}) = 1.0$ Hz

Versuch 3.16: Thermische Zersetzung von 3.9

1.00 g (2.3 mmol) 3.9 wurden in Substanz 24 h auf 140°C (Ölbadtemperatur) erwärmt. Danach wurde die zurückgebliebene farblose Festsubstanz aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.55 g (55 %). Das erhaltene Produkt erwies nach den NMR-spektroskopischen Daten als ein Gemisch (ca. 1:1) aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dibrom-1,3,2,3-diazadiphosphetidin 3.16.

NMR-spektroskopische Daten von 3.15:

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 26.7$	(h 1/2 = 200 Hz)
$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 6.85$	m 4H (Phenyl-H)
1.47	s 12H (H6/H7)
1.42	s 6H (H2/H3/H4)

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = \begin{array}{ccc} 148.7 & 121.7 & 111.4 \text{ (Phenyl-C)} \\ 53.4 \text{ (C1/C5)} & 40.7 \text{ (C2/C4)} & \\ 31.8 \text{ (C6/C7)} & 16.7 \text{ (C3)} & \end{array}$$

NMR-spektroskopische Daten von 3.16:

$$\begin{array}{l} \delta^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6) = 222 \\ \delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.16 \text{ t } {}^4\text{J}({}^{31}\text{P}^1\text{H}) \text{ ca. } 1 \text{ Hz} \\ \delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 55.2 \text{ t } {}^2\text{J}({}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) \text{ ca. } 7 \text{ Hz } (\underline{\text{CMe}}_3) \\ \phantom{\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)} 29.7 \text{ t } {}^3\text{J}({}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) \text{ ca. } 5 \text{ Hz } (\underline{\text{CMe}}_3) \\ \text{Lit}^{110): } \delta^{31}\text{P} = 223.8 \\ \phantom{\text{Lit}^{110): }} \delta^1\text{H} = 1.20, {}^4\text{J}({}^{31}\text{P}^1\text{H}) = 1.2 \text{ Hz} \end{array}$$

Molmassen: 259 und 362 (massenspektrometrisch, 3.15 und 3.16;
 ^{11}B , ^{79}Br).

Versuch 3.17: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin

Zu 0.67 g (3.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.41 g (3.0 mmol) 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin in 20 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur die unumgesetzte Ausgangsverbindung auf. Nach 5 h Erwärmen unter Rückfluß in Hexan zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum vier Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 35, 28, 23$ und 19 (ca. 1:2:1:1), das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 138$ (Dublett, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1067 \text{ Hz}$). Durch Umkristallisieren aus Hexan konnte das erhaltene gelbe Öl nicht weiter gereinigt werden.

Versuch 3.18: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin

Zu 0.87 g (3.9 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.60 g (3.9 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin in 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wiesen die ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren jeweils nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 28.7$ bzw. $\delta^{31}\text{P} = 171$ auf. Das LM wurde abkondensiert und der farblose Rückstand aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 0.92 g 3.18 (62 %) vom Schmp. $76-78^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BClN}_4\text{P}$ (374.8)

ber. C 54.49 H 9.95 N 14.95

gef. C 52.90 H 10.12 N 14.98

Molmasse: 359 (massenspektrometrisch; $M - 15$; ^{11}B , ^{35}Cl)

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 27.2$ ($h\ 1/2 = 200\text{ Hz}$)

$\delta^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6) = 171$

Die Signale in den erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Versuch 3.19: (1,3,2-Benzodioxarsolano)(tert.-butyl)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.19

Zu einer Suspension von 1.08 g (5.0 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsolan in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 1.13 g (5.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 28.7$ auf. Das LM wurde abkondensiert und der

zurückgebliebene farblose Feststoff aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.34 g 3.19 (61 %) vom Schmp. $60-62^{\circ}\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 28.7$ ($h\ 1/2 = 185\text{ Hz}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{AsBN}_2\text{O}_3$ (436.2)

ber. C 55.07 H 7.86 N 6.42

gef. C 54.85 H 8.45 N 5.67

Molmasse: 436 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 24 und 25 (Seite 73).

Versuch 3.20: (1,3,2-Benzodioxastibolano)(tert.-butyl)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.20

Zu einer Suspension von 1.22 g (4.6 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibolan in 15 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 1.03 g (4.6 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 15 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.0$ auf. Das LM wurde abkondensiert und der zurückgebliebene farblose Feststoff aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.49 g 3.20 (66 %) vom Schmp. $95-97^{\circ}\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.0$ ($h\ 1/2 = 200\text{ Hz}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{O}_3\text{Sb}$ (483.1)

ber. C 49.73 H 7.09 N 5.80

gef. C 50.45 H 7.34 N 5.55

Molmasse: 482 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{121}Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 24 und 25 (Seite 73).

Versuch 3.21: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^+\text{Bu}$ mit 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan

Zu 1.00 g (4.5 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^+\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.91 g (4.4 mmol) 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan in 25 ml Hexan getropft. Nach 1 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der gelben klaren Reaktionslösung nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 27.4$ auf. Das LM wurde abkondensiert und der ölige Rückstand aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Die erhaltene Festsubstanz war bei RT zerfließlich. Ausbeute: 1.13 g (59 %). Nach den vorliegenden spektroskopischen handelte es sich hauptsächlich um 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15.

$$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 26.7 \quad (\text{h } 1/2 = 200 \text{ Hz})$$

$$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 6.85 \text{ m} \quad 4\text{H} \quad (\text{Phenyl-H})$$

$$1.48 \text{ s} \quad 12\text{H} \quad (\text{H6/H7})$$

$$1.43 \text{ s} \quad 6\text{H} \quad (\text{H2/H3/H4})$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 148.7 \quad 121.7 \quad 111.4 \quad (\text{Phenyl-C})$$

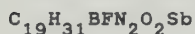
$$53.5 \quad (\text{C1/C5}) \quad 40.7 \quad (\text{C2/C4})$$

$$31.8 \quad (\text{C6/C7}) \quad 16.7 \quad (\text{C3})$$

$$\delta^{19}\text{F}(\text{C}_6\text{D}_6) = -32.4 \text{ (ca. 50 \%)} \text{ sowie weitere Signale bei } -48.4, \\ -57.3, -63.6, -75.7 \text{ und } -100.0 \text{ vergleichbarer Intensität.}$$

Versuch 3.22: (1,3,2-Benzodioxastibolano)(tert.-butyl)(fluor-
2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 3.22

Zu 0.96 g (3.8 mmol) 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibolan in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.85 g (3.8 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 24.9$ auf. Die Lösung wurde i.Vak. auf 5 ml eingeeengt, der ausgefallene Niederschlag abgefrittet und aus 10 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1.54 g 3.22 (85 %) vom Schmp. $90-93^\circ\text{C}$.
 $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 24.9$ ($h\ 1/2 = 215$ Hz).



ber. C 48.45 H 6.63 N 5.95

gef. C 46.44 H 6.54 N 5.70

Molmasse: 470 (massenspektroskopisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 24 und 25 (Seite 73).

Versuch 3.23: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan

Zu 0.94 g (4.3 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.96 g (4.3 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.6$ auf. Die Lösung wurde dann i.Vak. auf 5 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.48 g (78 %) vom Schmp. $43-46^\circ\text{C}$. Nach den vorliegenden Daten handelte es sich um ein Gemisch (ca.

1:1) aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin 3.23.

NMR-spektroskopische Daten von 3.15:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 26.6 \quad (\text{h } 1/2 = 200 \text{ Hz})$$

$$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 6.85 \text{ m} \quad 4\text{H} \quad (\text{Phenyl-H})$$

$$1.48 \text{ s} \quad 12\text{H} \quad (\text{H6/H7})$$

$$1.43 \text{ s} \quad 6\text{H} \quad (\text{H2/H3/H4})$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 148.7 \quad 121.6 \quad 111.4 \quad (\text{Phenyl-C})$$

$$53.4 \quad (\text{C1/C5}) \quad 40.6 \quad (\text{C2/C4})$$

$$31.7 \quad (\text{C6/C7}) \quad 16.6 \quad (\text{C3})$$

NMR-spektroskopische Daten von 3.23:

$$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.11 \quad (\text{Lit.}^{75}): \delta^1\text{H} = 1.38)$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 56.0 \quad (\text{CMe}_3)$$

$$31.4 \quad (\text{CMe}_3)$$

Versuch 3.24: Umsetzung von $\text{tmpB} \equiv \text{N}^t\text{Bu}$ mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibolan

Zu 1.10 g (4.1 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibolan in 10 ml Hexan/ Et_2O (1:1) wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.92 g (4.1 mmol) $\text{tmpB} \equiv \text{N}^t\text{Bu}$ in 25 ml Hexan getropft. Nach 3 Tagen Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.9$ auf. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet

und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 1.08 g (53 %) vom Schmp. 117-120°C.

Nach den vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten handelte es sich um eine Gemisch (ca. 1:1) aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 und 1,3-Di-(tert.-butyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadistibetidin 3.24.

NMR-spektroskopische Daten von 3.15: siehe Versuche 3.15, 3.16 und 3.24 (Seite 145, 146 und 152).

NMR-spektroskopische Daten von 3.24:

$$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3) = 1.13 \quad (\text{Lit.}^{76}): \delta^1\text{H} = 1.02)$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 59.1 \quad (\text{CMe}_3)$$

$$31.7 \quad (\text{CMe}_3)$$

Versuche zu Kapitel 4:

Versuch 4.1: (2,6-Diisopropylphenyl)(1,3,2-dioxaphospholano)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 4.1

Zu 1.13 g (3.5 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.43 g (3.5 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan in 20 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT war die Reaktion nach dem ¹¹B-NMR-Spektrum erst zur Hälfte abgelaufen, nach weiteren 72 h lag nur noch die Insertionsverbindung vor. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der gelbliche Rückstand aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.80 g 4.1 (51 %) als farbloser Feststoff vom Schmp. 158-159°C.

$\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 27.0$ (h 1/2 = 225 Hz).

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{O}_3\text{P}$ (448.4)

ber. C 64.29 H 9.44 N 6.25

gef. C 64.69 H 9.45 N 6.11

Molmasse: 448 (massenspektrometrisch; ¹¹B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 26, 27 und 28 (Seite 81 - 83).

Versuch 4.2: (1,3,2-Benzodioxaphospholano)(2,6-diisopropylphenyl)(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin
4.2

Zu 1.24 g (3.8 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.64 g (3.8 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphospholan in 20 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT war die Reaktion nach dem ¹¹B-NMR-Spektrum erst zu

70 % abgelaufen, nach weiteren 24 h lag nur noch die Insertions-
verbindung vor. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der
Rückstand aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.98 g 4.2
(52 %) als farbloser Feststoff vom Schmp. 160-161°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan})$
= 27.5 ($h\ 1/2 = 225\text{ Hz}$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{O}_3\text{P}$ (496.4)

ber. C 67.74 H 8.53 N 5.64

gef. C 67.85 H 8.40 N 5.66

Molmasse: 496 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 26, 27 und 28 (Seite 81 - 83).

Versuch 4.3: (1,3,2-Benzodioxaphospholano)(2,6-diisopropylphenyl)
(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 4.3

1.37 g (4.2 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{NAr}^{\text{yl}}$ und 0.73 g (4.2 mmol) 2-Chlor-1,3,2-
benzodioxaphospholan wurden in 10 ml Pentan 5 Tage bei RT ge-
rührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta^{11}\text{B} =$
36.5 (80 %), 30.3 (5 %) und 25.2 (15 %) auf. Nach mehreren Tagen
kristallisierte bei -78°C ein farbloser Feststoff, der abgefrit-
tet und im ÖV getrocknet wurde. Dieser Feststoff zeigte, in C_6D_6
gelöst, nur ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta^{11}\text{B} = 38.1$. Aus-
beute: 1.25 g 4.3 (60 %) vom Schmp. 100-102°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{BClN}_2\text{O}_2\text{P}$ (500.9)

ber. C 64.75 H 7.85 N 5.59 Cl 7.08

gef. C 63.53 H 8.15 N 7.32 Cl 7.31

Molmasse: 500 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 26, 27 und 28 (Seite 81 - 83).

Versuch 4.4: 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-2-fluor-4-(2,2,6,6-tetra-
methylpiperidino)-1,5,3,2,4-benzodioxaza-phospha-
borepin 4.4

Zu 1.34 g (4.1 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.66 g (4.1 mmol) 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphospholan in 5 ml Hexan getropft. Nach 5 h Erwärmen unter Rückfluß war die Reaktion nach dem ¹¹B-NMR-Spektrum erst zu ca. 20 % , nach weiteren 24 h vollständig abgelaufen. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 ml eingeeengt. Nach mehreren Tagen fielen bei -78°C farblose Kristalle aus, die abgefrittet und im ÖV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.24 g 4.4 (62 %) vom Schmp. 150-151°C.
 $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 26.6$ (h 1/2 = 250 Hz).

C₂₇H₃₉BFN₂O₂P (484.4)

ber. C 66.95 H 8.12 N 5.78

gef. C 66.88 H 8.41 N 5.74

Molmasse: 484 (massenspektrometrisch; ¹¹B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 26, 27 und 28 (Seite 81 - 83).

Versuch 4.5: 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-2-methyl-4-(2,2,6,6-tetra-
methylpiperidino)-1,5,3,2,4-benzodioxaza-aza-phospha-
borepin 4.5

Zu 1.21 g (3.7 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Pentan wurde bei RT unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.57 g (3.7 mmol) 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphospholan in 20 ml Pentan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ¹¹B-NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.4$ auf. Die Lösung wurde auf ca. 5 ml eingeeengt.

Nach mehreren Tagen bei -78°C kristallisierte aus der Lösung ein farbloser Feststoff aus, der abgefrittet und im öV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.92 g 4.5 (52 %) vom Schmp. $130-134^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{O}_2\text{P}$ (480.4)

ber. C 70.00 H 8.81 N 5.83

gef. C 69.46 H 9.30 N 6.45

Molmasse: 480 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 26, 27 und 28 (Seite 81 - 83).

Versuch 4.6: (1,3,2-Benzodioxarsolano)(2,6-diisopropylphenyl)
(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin

4.6

0.88 g (2.7 mmol) tmpB=NAryl und 0.55 g (2.6 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsolan wurden in 10 ml Hexan 12 h bei RT miteinander gerührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.1$ auf. Die Lösung wurde auf ca. 5 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet und im öV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.87 g 4.6 (61 %) vom Schmp. $68-70^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{AsBN}_2\text{O}_3$ (540.4)

ber. C 62.23 H 7.83 N 5.18

gef. C 62.60 H 8.40 N 5.13

Molmasse: 540 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 29 und 30 (Seite 89).

Versuch 4.7: (1,3,2-Benzodioxastibolano)(2,6-diisopropylphenyl-
(methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin

4.7

1.28 g (3.9 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 1.01 g (3.9 mmol) 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibolan wurden in 10 ml Hexan 12 h bei RT miteinander gerührt. Danach zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei δ¹¹B = 25.1. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit 5 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.73 g 4.7 (76 %) vom Schmp. 150-153°C.

C₂₈H₄₂BN₂O₃Sb (587.2)

ber. C 57.27 H 7.21 N 4.77

gef. C 53.23 H 7.18 N 3.97

Molmasse: 586 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ¹²¹Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 29 und 30 (Seite 89).

Versuch 4.8: Umsetzung von tmpB≡NAr_{yl} mit 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan

1.43 g (4.4 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 0.88 g (4.4 mmol) 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsolan wurden in 10 ml Hexan bei RT miteinander gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort tiefviolett. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ¹¹B-NMR-Spektrum der immer noch violettfarbenen Reaktionslösung nur ein Signal bei δ¹¹B = 26.3 auf. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren handelte es sich um ein Substanzgemisch, eine Komponente konnte durch Vergleich als 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15

identifiziert werden. Das als zweites Reaktionsprodukt erwartete 1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,4-difluor-1,3,2,4-diazadiarsetidin 4.8 ließ sich nicht nachweisen.

Versuch 4.9: (1,3,2-Benzodioxastibolano)(2,6-diisopropylphenyl)-(fluor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 4.9

0.94 g (2.9 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 0.72 g (2.9 mmol) 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibolan wurden in 10 ml Hexan 12 h bei RT miteinander gerührt. Danach wies das ¹¹B-NMR-Spektrum nur ein Signal bei δ¹¹B = 26.3 auf. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit 5 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.08 g 4.9 (65 %) vom Schmp. 145-147°C.

C₂₇H₃₉BFN₂O₂Sb (575.2)

ber. C 56.38 H 6.83 N 4.87

gef. C 52.08 H 6.77 N 3.85

Molmasse: 574 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ¹²¹Sb)

Spektroskopische Daten: Tabellen 29 und 30 (Seite 89).

Versuch 4.10: Umsetzung von tmpB≡NAr_{yl} mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan

1.03 g (3.2 mmol) tmpB≡NAr_{yl} und 0.69 g (3.2 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsolan wurden in 10 ml Hexan bei RT miteinander gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort tiefviolett, nach 12 h war die Lösung gelb. Das ¹¹B-NMR-Spektrum wies nur ein

Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.6$ auf. Das LM wurde abkondensiert und das zurückgebliebene braune Öl in CDCl_3 aufgenommen. Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten enthielt das Substanzgemisch 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15. Für das zweite erwartete Reaktionsprodukt 1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin 4.10 ergaben sich keine Hinweise. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren traten für die Protonen und Kohlenstoffatome des 2,6-Diisopropylphenylrests eine Vielzahl von Signalen auf.

Versuch 4.11: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NArYl}$ mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibolan

0.98 g (3.0 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{NArYl}$ und 0.80 g (3.0 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibolan wurden in 10 ml Hexan 12 h bei RT miteinander gerührt. Danach wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 26.7$ auf. Das LM wurde abkondensiert und das zurückgebliebene dunkelbraune Öl in CDCl_3 aufgenommen. Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnte 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-benzodioxaborolan 3.15 als eine Komponente des Substanzgemisches eindeutig identifiziert werden. Das als zweites Reaktionsprodukt erwartete 1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadistibetidin 4.11 sich nicht nachweisen. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren traten für die Protonen und Kohlenstoffatome der 2,6-Diisopropylphenylgruppe eine Vielzahl von Signalen auf.

Versuche zu Kapitel 5

Versuch 5.1: (tert.-Butyl)(chlormercurio)(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 5.1

Zu 0.52 g (2.3 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan/ Et_2O (1:3) wurde bei RT unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.63 g (2.3 mmol) HgCl_2 in 10 ml Et_2O getropft. Nach 30 min Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Reaktionsmischung nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 30.6$ auf. Die Lösungsmittel wurden i.Vak. abdestilliert und der farblose Rückstand aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.87 g 5.1 (76 %) vom Schmp. $115\text{--}116^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 30.6$ ($h\ 1/2 = 125\text{ Hz}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BCl}_2\text{HgN}_2$ (493.7)

ber. C 31.63 H 5.51 N 5.67

gef. C ----- H ---- N 5.45

Molmasse: 494 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl , ^{202}Hg)

Spektroskopische Daten: Tabellen 31 und 32 (Seite 91 und 93).

Versuch 5.2: (tert.-Butyl)(cyanomercurio)(cyano-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amin 5.2

Zu 1.23 g (5.6 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan/ Et_2O (1:3) wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Suspension von 1.40 g (5.6 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 15 ml Et_2O getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Hexanlösung nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 24.7$ auf. Die Lösung wurde i.Vak. auf 5 ml eingengt, das Unlösliche abgefrittet, mit 20 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.71 g 5.2 (65 %) als farbloser

Feststoff vom Schmp. 163-165°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{O}) = 24.7$ (h 1/2 = 170 Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BHgN}_4$ (474.8)

ber. C 37.95 H 5.73 N 11.86

gef. C ----- H ----- N 11.82

Molmasse: 476 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{202}Hg)

Spektroskopische Daten: Tabellen 31 und 32 (Seite 91 und 93).

Versuch 5.3: (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran-Quecksilber(II)-bromid (1/1) 5.3

Zu 0.38 g (1.7 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan/ Et_2O (1:3) wurde bei RT unter Rühren in 15 min eine Lösung von 0.61 g (1.7 mmol) HgBr_2 in 40 ml Et_2O getropft. Bereits nach Zugabe weniger Tropfen trübte sich die Reaktionslösung, beim weiteren Zutropfen der HgBr_2 -Lösung fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich auch nach 12 h Rühren nicht mehr löste. Die Hexan/ Et_2O -Lösung enthielt nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum kein Bor. Das farblose Unlösliche wurde abgefrittet, mit 5 ml Pentan gewaschen und im öV getrocknet. Ausbeute: 0.87 g 5.3 (88 %) vom Schmp. 140°C (Zersetzung unter Braunfärbung). $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 29.5$ (h 1/2 = 650 Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BBrHgN}_2$ (582.6)

ber. C 26.86 H 4.67 N 4.81

gef. C ----- H ----- N 4.79

Molmasse: 222 und 360 (massenspektrometrisch; $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ und HgBr_2 ; ^{11}B , ^{79}Br , ^{202}Hg)

Spektroskopische Daten: Tabellen 31 und 32 (Seite 91 und 93).

Versuch 5.4: (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boran-Quecksilber(II)-iodid (1/1) 5.4

Zu 0.63 g (2.8 mmol) $\text{tmpB}=\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ in 20 ml Hexan/ Et_2O (1:3) wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Suspension von 1.29 g (2.8 mmol) HgI_2 in 10 ml Et_2O getropft. Die anfangs dunkelrote Suspension färbte sich gelb, die überstehende Hexan/ Et_2O -Lösung enthielt nach 30 min gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum kein Bor. Der gelbe Feststoff wurde abgefrittet, mit 20 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.54 g 5.4 (80 %) vom Schmp. $135\text{--}136^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Braunfärbung). $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 27.2$ (h $1/2 = 650$ Hz). 5.4 ist in Hexan und Benzol unlöslich, in Et_2O und CDCl_3 nur sehr mäßig löslich.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BHgI}_2\text{N}_2$ (676.6)

ber. C 23.08 H 4.02 N 4.14

gef. C ----- H ----- N 4.00

Molmasse: 222 und 456 (massenspektrometrisch; $\text{tmpB}=\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}$ und HgI_2 ; ^{11}B , ^{202}Hg)

Spektroskopische Daten: Tabellen 31 und 32 (Seite 91 und 93).

Versuche zu Kapitel 6:

Versuch 6.1: (tert.-Butylamino)(N-methylacetamido)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 6.1

Zu 1.25 g (5.6 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Suspension von 0.41 g (5.6 mmol) N-Methylacetamid in 15 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren bei RT wurde das LM verjagt und der zurückgebliebene farblose Feststoff aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 1.04 g 6.1 (63 %) vom Schmp. 51-53°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 27.9$ (h 1/2 = 115 Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BN}_3\text{O}$ (295.3)

Molmasse: 295 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 33 und 34 (Seite 100 und 101).

Versuch 6.2: Acetamido(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran⁴¹⁾ 6.4

Zu 1.04 g (4.7 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 10 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 5 min eine Suspension von 0.28 g (4.7 mmol) Acetamid in 10 ml Hexan getropft. Die trübe Reaktionsmischung wurde nach 12 h abgefrittet und vom Filtrat i.Vak. das LM entfernt. Der feste farblose Rückstand wurde aus ca. 5 ml Hexan umkristallisiert und anschließend bei 70-80°C/10⁻² Torr sublimiert. Ausbeute: 0.69 g 6.4 (52 %) vom Schmp. 59-60°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.5$ (h 1/2 = 220 Hz).

$\text{C}_{28}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{N}_5\text{O}$ (503.4)

Molmasse: 281 (massenspektrometrisch; M - $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$; ^{11}B)

ber. C 66.80 H 11.81 N 13.91

gef. C 65.95 H 11.50 N 13.19

Spektroskopische Daten: Tabellen 33 und 34 (Seite 100 und 101).

Versuch 6.3: (tert.-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)(2-trifluormethylanilino)boran 6.5

Zu 0.92 g (4.1 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.66 g (4.1 mmol) 2-Trifluormethylanilin in 10 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei RT wies das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.5$ auf. Das LM wurde abkondensiert und der feste gelbe Rückstand aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 0.92 g 6.5 (58 %) vom Schmp. $71-73^\circ\text{C}$. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.5$ ($h\ 1/2 = 125\text{ Hz}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BF}_3\text{N}_3$ (383.3)

ber. C 62.67 H 8.68 N 10.96

gef. C 61.47 H 8.74 N 10.87

Spektroskopische Daten: Tabellen 33 und 34 (Seite 100 und 101).

Versuch 6.4: (tert.-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)(3-trifluormethylanilino)boran 6.6

Zu 0.92 g (4.1 mmol) $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren in 10 min eine Lösung von 0.66 g (4.1 mmol) 3-Trifluormethylanilin in 10 ml Hexan getropft. Nach 1 h Rühren zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal für die Insertionsverbindung bei $\delta^{11}\text{B} = 25.6$. Das LM wurde i.Vak. entfernt und der zurückgeblieb-

bene farblose Feststoff aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 1.18 g 6.6 (74 %) vom Schmp. 95-96°C. $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 25.6$ (h 1/2 = 150 Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BF}_3\text{N}_3$ (383.3)

ber. C 62.67 H 8.68 N 10.96

gef. C 59.20 H 8.35 N 10.85

Spektroskopische Daten: Tabellen 33 und 34 (Seite 100 und 101).

Versuch 6.5: Amino(2,6-diisopropylanilino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 6.8

Zu 0.75 g (2.3 mmol) tmpB=NAr_{yl} in 20 ml Pentan wurden bei -196°C über eine Gasbürette 2.3 mmol NH₃-Gas kondensiert. Nach dem Auftauen auf RT wurde die Lösung i. Vak. auf 5 ml eingeengt. Das farblose Öl konnte auch bei -78°C nicht zur Kristallisation gebracht werden, daher wurde das Pentan abgezogen und der Rückstand für die Aufnahme von NMR-Spektren in C₆D₆ aufgenommen. Ausbeute: 0.75 g 6.8 (95 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BN}_3$ (343.4)

ber. C 73.46 H 11.16 N 12.24

gef. C 73.12 H 10.87 N 11.57

Molmasse: 343 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}(\text{Pentan}) = 27.4$ (h 1/2 = 150 Hz)

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 27.4$ (h 1/2 = 500 Hz)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 7.15 \text{ m } 3\text{H (Phenyl-H)}$
 $3.68 \text{ Septett } ^1\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz } 12\text{H (CHMe}_2\text{)}$
 $3.20 \text{ und } 2.00 \text{ breit } 1\text{H und } 2\text{H (NH und NH}_2\text{)}$
 $1.50 \text{ m } 6\text{H (H}_2\text{/H}_3\text{/H}_4\text{)}$
 $1.37 \text{ s } 12\text{H (H}_6\text{/H}_7\text{)}$
 $1.24 \text{ d } ^1\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz } 12\text{H (CHMe}_2\text{)}$

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 145.8(\text{i-C}) \quad 138.2(\text{o-C}) \quad 125.7(\text{p-C}) \quad 123.5(\text{m-C})$
 $50.9 \text{ (C}_1\text{/C}_5\text{)} \quad 41.4 \text{ (C}_2\text{/C}_4\text{)} \quad 32.1 \text{ (C}_6\text{/C}_7\text{)}$
 $28.2 \text{ (CHMe}_2\text{)} \quad 24.0 \text{ (CHMe}_2\text{)} \quad 18.4 \text{ (C}_3\text{)}$

Versuch 6.6: (Fluor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)(difluor-boryl)-2,6-diisopropylanilin 6.9

Zu 0.46 g (1.4 mmol) tmpB≡NAr_{yl} in 20 ml Pentan wurden bei -196°C über eine Gasbürette 1.4 mmol BF₃-Gas kondensiert. Nach dem Auftauen auf RT wurde die Lösung i. Vak. auf 5 ml eingeengt. Bei -78°C kristallisierte ein hellgelber Feststoff, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.32 g 6.9 (64 %) vom Schmp. 88-90°C.

C₂₁H₃₅B₂F₃N₂ (394.1)

ber. C 64.00 H 8.95 N 7.11

gef. C 64.25 H 9.35 N 7.05

Molmasse: 394 (massenspektrometrisch; ¹¹B)

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}(\text{Pentan}) = 26.7 \text{ und } 18.7 \text{ (BF und BF}_2\text{)}$

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) = 7.08$ m 3H (Phenyl-H)

3.25 Septett $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8$ Hz 2H (CHMe₂)

1.40 m 6H (H2/H3/H4)

1.36 s 12H (H6/H7)

1.18 d $^1\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.8$ Hz 12H (CHMe₂)

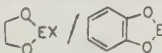
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 144.9(\text{i-C}) \quad 136.4(\text{o-C}) \quad 127.4(\text{p-C}) \quad 124.1(\text{m-C})$

53.0 (C1/C5) 39.9 (C2/C4) 31.8 (C6/C7)

29.2 (CHMe₂) 24.0 (CHMe₂) 17.7 (C3)

Zusammenfassung:

Bei den Umsetzungen der Amino(imino)borane $\text{tmpB}\equiv\text{NR}$ ($\text{R} = \text{tert.-Butyl, 2,6-Diisopropylphenyl}$) mit Verbindungen des Typs EX_3 ($\text{E} = \text{P, As, Sb und Bi; X} = \text{Hal, OMe, NMe}_2$) entstehen entweder Insertionsverbindungen tmpB(X)-NR-EX_2 oder, mit zunehmender Größe des Elements E oder der Substituenten X bevorzugt, Lewis-Säure-Base-Addukte $\text{tmpB}\equiv\text{N}^+\text{Bu}\cdot\text{EX}_3$. Mit Arsen- und Antimontriodid sowie mit Wismutchlorid erhält man ausschließlich Lewis-Säure-Base-Addukte. Die Reaktivität der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung wird durch die Verwendung der sperrigeren 2,6-Diisopropylphenylgruppe anstelle des tert.-Butylrests herabgesetzt, jedoch sind die dabei isolierten Insertionsverbindungen deutlich stabiler. Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch die Umsetzungen von Quecksilber(II)-halogeniden mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^+\text{Bu}$: mit HgCl_2 und Hg(CN)_2 erhält man Insertionsverbindungen, mit HgBr_2 und HgI_2 dagegen Lewis-Säure-Base-Addukte. Mit zunehmender Größe des Halogenatoms und damit geringerer Nukleophilie wird die Wanderung vom Metall zum Bor erschwert.

Bei der Umsetzung der Amino(imino)borane $\text{tmpB}\equiv\text{NR}$ mit cyclischen Derivaten des Typs  erhält man, abhängig vom Element E und vom Substituenten X unter Übertragung des Substituenten X vom Element zum Bor, entweder N-substituierte Bis(amino)borane oder die Insertion der Bor-Stickstoff-Dreifachbindung in die Element-Sauerstoff-Bindung; im zweiten Fall entstehen sieben-gliedrige Ringsysteme. Für den Fall $\text{E} = \text{P}$ lassen sich die sieben-gliedrigen Ringsysteme bei RT isolieren und bei höherer Tempe-

ratur (ab ca. 150°C) in einer Retrocyclisierung in 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan und in entsprechend substituierte Element-Stickstoff-Vierringe überführen. Für E = As, Sb (X = Cl) sind die siebengliedrigen Ringe offensichtlich nicht mehr stabil und man erhält bereits bei RT (1:1)-Gemische aus 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan und 1,3-Di-tert.-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin ($^t\text{BuN}=\text{AsCl}$)₂ bzw. -distibetidin ($^t\text{BuN}=\text{SbCl}$)₂. Die entsprechenden 2,6-Diisopropylphenyl-substituierten Element-Stickstoff-Vierringe konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Acetamid reagiert in der tautomeren Form mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$, daher kommt es zu einer doppelten Insertion in die Bor-Stickstoff-Dreifachbindung, während N-Methylacetamid und phenylsubstituierte Anilinderivate erwartungsgemäß zu den entsprechenden Tris(amino)-boranen reagieren.

Literatur:

- 1) N. Wiberg , K. Schurz und G. Fischer, Angew. Chem. 97, 1058 (1985).
- 2) M. Hesse und U. Klingebiel, Angew. Chem. 98, 638 (1986).
- 3) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1986, 591.
- 4) N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller, Angew. Chem. 97, 220 (1985).
- 5) A. G. Brook , K. D. Safa, P. D. Lickiss und K. M. Baines, J. Am. Chem. Soc. 107, 4335 (1985).
- 6) N. Wiberg und C.-K. Kim, Chem. Ber. 119, 2966 (1986).
- 7) G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch. 36b, 16 (1981).
- 8) G. Märkl und H. Sejpka, Tetrahedron Lett. 26, 5507 (1985).
- 9) T. Allspach, M. Regitz, G. Becker und W. Becker, Synthesis 1986, 31.
- 10) G. Märkl und H. Sejpka, Tetrahedron Lett. 27, 171 (1986).
- 11) G. Märkl und H. Sejpka, Angew. Chem. 98, 286 (1986).
- 12) B. Glaser und H. Nöth, Angew. Chem. 97, 424 (1985).
- 13) H. Klusik und A. Berndt, Angew. Chem. 95, 895 (1983).
- 14) P. Paetzold, A. Richter , T. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. 112, 3811 (1979).
- 15) H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch. 38b, 1460 (1983).
- 16) P. Paetzold und C. v. Plotho, Chem. Ber. 115, 2819 (1982).
- 17) P. Paetzold und R. Truppat, Chem. Ber. 116, 1531 (1983).
- 18) H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C.K. Narula und A. Konstantinov, Pure Appl. Chem. 55, 1453 (1983).

- 19) P. Paetzold, C. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. 117, 1089 (1984).
- 20) H. U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber. 117, 1954 (1984)
- 21) P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, Chem. Ber. 118, 3205 (1985).
- 22) M. Haase und U. Klingebiel, Angew. Chem. 97, 335 (1985).
- 23) H.-A. Steuer, A. Meller und G. Elter, J. Organomet. Chem. 295, 1 (1985).
- 24) M. Armbrrecht und A. Meller, J. Organomet. Chem. 311, 1 (1986).
- 25) P. Paetzold, C. v. Plotho, H. Schwan und H. U. Meier, Z. Naturforsch. 39b, 610 (1984).
- 26) A. Brandl und H. Nöth, Chem. Ber. 118, 3759 (1985).
- 27) H. Nöth und S. Weber, Angew. Chem. 96, 998 (1984).
- 28) D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber und U. Wietelmann, Angew. Chem. 97, 979 (1985).
- 29) M. Schwartz, Dissertation, Universität München, 1987.
- 30) H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1985).
- 31) K. Delpy und P. Paetzold, Chem. Ber. 118, 2552 (1985).
- 32) H. Nöth, W. Rattay und U. Wietelmann, Chem. Ber. 120, 859 (1987).
- 33) H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber. 120, 863 (1987).
- 34) B. Kröckert und P. Paetzold, Chem. Ber. 120, 631 (1987).
- 35) P. Paetzold, C. v. Plotho, G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch. 39b, 1069 (1984).

- 36) K. Delpy, H. U. Meier, P. Paetzold und C. v. Plotho, Z. Naturforsch. 39b, 1696 (1984).
- 37) P. Paetzold, C. v. Plotho, E. Niecke und R. Rüger, Chem. Ber. 116, 1678 (1983).
- 38) P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes und W. A. Herrmann, Chem. Ber. 118, 1724 (1985).
- 39) D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber. 118, 3748 (1985).
- 40) P. Kölle, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 41) A. Brandl, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 42) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage Band 22, Teil 4.
- 43) H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. 119, 2517 (1986).
- 44) P. Otto, Dissertation, Universität München, 1986.
- 45) H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2554 (1985).
- 46) U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, 1986.
- 47) B. Stöber, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.
- 48) H. Nöth und B. Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 49) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. L. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, "Topics in Phosphorous Chemistry", Vol. 5, Herausgeber: J. Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney, 1967.
- 50) P. Kölle, Dissertation, Universität München, 1987.

- 51) H. Nöth, M. Schwartz und S. Weber, Chem. Ber. 118, 4716 (1985).
- 52) J. R. van Wazer und L. Maier, J. Am. Chem. Soc. 86, 811 (1964).
- 53) G. Mavel in "Annual Reports on NMR-Spectroscopy", Vol. 5B, Herausgeber: E. F. Mooney, Academic Press, London, New York, 1973.
- 54) J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta 22, 565.
- 55) G. Mavel und M. J. Green, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1968, 742.
- 56) U. Ensinger, W. Schwarz, B. Schütz, K. Sommer und A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 544, 181 (1987).
- 57) S. Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 58) G. A. Olah und A. A. Oswald, Canad. J. Chem. 38, 1431 (1960).
- 59) R.T. Sanderson in "Chemical Bonds and Bond Energys", Academic Press, New York, London, 1971.
- 60) Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. - 100. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1985, S. 696.
- 61) Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Prof. Dr. H. Nöth und Herrn Dr. W. Rattay durchgeführt.
- 62) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 2757 (1966).
- 63) R. Burgada, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 136.
- 64) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
- 65) G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. 20b, 104 (1965).

- 66) a) E. Fluck, H. Gross, H. Binder und J. Gloede, Z. Naturforsch. 21b, 1125 (1966).
b) L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher und A. Ohnheisser, Chem. Ber. 76, 218 (1943).
c) L. Anschütz, W. Broeker und A. Ohnheisser, Chem. Ber. 77, 439, (1944).
- 67) zit. Lit. 66a)
- 68) a) M. Wieber und J. Otto, Chem. Ber. 100, 974 (1967).
b) M. Wieber und W. R. Hoos, Monatshefte Chemie 101, 776 (1970).
- 69) O. J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. 81, 743 (1969).
- 70) R. Jefferson, J. F. Nixon und T. M. Painter, L. Stobbs und R. Keat, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1414.
- 71) J. F. Nixon und B. Williams, Z. Naturforsch. 25b, 649 (1970).
- 72) M. Wieber, N. Baumann und C. Burschka, Z. Naturforsch. 32b, 1215, (1977).
- 73) G. A. Olah und A. A. Oswald, Canad. J. Chem. 38, 1428 (1960).
- 74) H. J. Vetter, H. Strametz und H. Nöth, Angew. Chem. 75, 417 (1963).
- 75) R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Acta Cryst. C40, 1150 (1984).
- 76) N. Kuhn und O. J. Scherer, Z. Naturforsch. 34b, 888 (1979).
- 77) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai und H. D. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 22, 1633 (1986).
- 78) H. J. Vetter und H. Nöth, Z. Naturforsch. 19b, 167 (1964).
- 79) P. Kölle und H. Nöth, Chem. Rev. 85, 399 (1985).

- 80) K. Neukirchinger, Dissertation, Universität München, 1986.
- 81) A. Meller und W. Maringgele, Chem. Ber. 111, 538 (1978).
- 82) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 106, 1145 (1973).
- 83) H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983.
- 84) G. Geisberger, Diplomarbeit, Universität München, 1987.
- 85) P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert und H. D. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1984, 662.
- 86) a) E. L. Muetterties und W. D. Philipps, J. Am. Chem. Soc. 81, 1084 (1959).
b) C. J. Hoffman, Inorg. Synthesis 4, 149 (1953).
- 87) H. G. Cook, J. D. Ilett, B. C. Saunders, G. J. Stacey, H. G. Watson, I. G. E. Wilding und S. J. Woodcock, J. Chem. Soc. 1949, 2921.
- 88) C. J. Hoffmann, Inorg. Synthesis 4, 150 (1953).
- 89) G. Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, S. 574.
- 90) zit. Lit. 89), S. 575.
- 91) K. Moedritzer und J. R. van Wazer, Inorg. Chem. 3, 139 (1964).
- 92) a) K. Moedritzer, Chem. Ber. 92, 2637 (1959).
b) H. v. Hirsch, Dissertation, Universität München, 1967.
- 93) a) A. Tzschach und W. Deylig, Z. Anorg. Allg. Chem. 336, 36 (1965).
b) G. Becker, G. Gutekunst und H. J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 113 (1980).
- 94) zit. Lit. 89), S. 591.
- 95) J. C. Bailar und P. F. Cundy, Inorg. Synthesis 1, 104 (1939).

- 96) a) H. Meerwein und T. Bersin, Ann. Chem. 476, 138 (1929).
b) zit. Lit. 56).
- 97) K. Moedritzer, Inorg. Chem. 3, 609 (1964).
- 98) H. J. Breunig und W. Kanig, Chem.-Ztg. 102, 263 (1978).
- 99) a) R. Schmutzler, Chem. Ber. 96, 2435 (1963).
b) zit. Lit. 66a).
- 100) H. J. Lucas, F. W. Mitchell jr. und C. N. Scully, J. Am. Chem. Soc. 72, 5491 (1950).
- 101) a) D. Houlla, M. Sanchez und R. Wolf, Bull. Soc. Chim. France 1965, 2368.
b) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler und C. P. Smith, Tetrahedron Lett. 26, 3053 (1966).
- 102) L. Anschütz und H. Walbrecht, J. prakt. Chem. 133, 65 (1932).
- 103) a) zit. Lit. 63)
b) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada und F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France 1968, 773.
- 104) J.P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, A. Coyne, J. B. Robert und J. Verrier, Organic Magnetic Resonance 3, 75 (1971).
- 105) a) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler und C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. 89, 6276 (1967).
b) K. Utvary, K. Gutman und C. Kemanater, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 75 (1965).
- 106) a) F. Kober und W. J. Rühl, J. Organomet. Chem. 101, 57 (1975).
b) M. Eisenhut und R. Schmutzler, Phosphorous 4, 73 (1974).
- 107) H. Funk und H. Köhler, J. prakt. Chem. 13, 322 (1961).
- 108) H. Ederle, Bericht zum anorg.-chem. Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1987.

109) H. P. Brown und J. A. Austin, J. Am. Chem. Soc. 63, 2054
(1941).

110) O.J. Scherer und W. Gläsel, Chem. Ber. 110, 3874 (1977).

Lebenslauf

Name: Andreas Brandl

Geburtsdatum: 5. Dezember 1957

Geburtsort: München

Eltern: Franz Brandl, kaufm. Angestellter
Gertrud Brandl, geb. Loch

Schulausbildung: Sept. 1964 bis Juli 1968: Volksschule an der
Haldenbergerstr., München
Sept. 1968 bis Juni 1977: Rupprecht-Gymnasium
München
Juni 1977 Reifeprüfung am Rupprecht-Gymnasium
München

Wehrdienst: Juli 1977 bis Sept. 1978: Grundwehrdienst

Studium: Oktober 1978: Beginn des Chemiestudiums an der
Ludwig-Maximilians-Universität
Mai 1981: Diplomvorprüfung
Mai 1983: Diplomhauptprüfung
Juli 1983 bis Mai 1984: Diplomarbeit unter
Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth
Juli 1984 bis Mai 1987: Anfertigung der
Dissertation unter gleicher Anleitung

Berufstätigkeit: Seit Juni 1984: angestellt als wissenschaft-
liche Hilfskraft am Institut für Anorganische
Chemie

